Synthetische Versuche

über

Stickstoffkohlenstoffringe

aus

o-Amidobenzylamin und seinen Derivaten.

Habilitations-Schrift

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung der venia legendi

vorgelegt von

Dr. Max Busch.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Synthetische Versuche

über

Stickstoffkohlenstoffringe

aus

o-Amidobenzylamin und seinen Derivaten.

Habilitations-Schrift

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung der venia legendi

vorgelegt von

Dr. Max Busch.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0102

Herrn

Professor Dr. Otto Fischer

in

Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Inhalt.

I. Einleitnng.
II. Theoretische Übersicht.
III. Experimenteller Teil:
1) o-Amidobenzylamine.
Salze.
Kondensationsprodukte mit Aldehyden.
Einwirkung von Benzolsulfonchlorid.
Säurederivate.
2) Synthese von Keto- und Thiotetrahydrochinazolinen.
Oxydations- und Reduktionsprodukte, Einwirkung von Jodmethyl.
3) Synthese von β-Phendihydrotriazinen.
Salze, Reduktion, Zersetzung beim Erhitzen, Einwirkung von concentr. Halogenwasserstoffsäuren, Kondensation der Säurederivate mit Aminen und Phenolen.
4) o-Amidobenzylhydrazine.
Kondensationsprodukte mit Aldehyden.
Einwirkung von salpetriger Säure.
Synthese von siebengliedrigen Stickstoffkohlenstoffringen.

Einleitung.

Es giebt auf chemischem Gebiete wohl kaum eine Theorie, deren Tragweite eine so unermessliche gewesen ist und welche sich in ihrer Entwicklung so fruchtbringend erwiesen hat, wie die Lehre von der Struktur der chemischen Verbindungen, wenn freilich auch kein Zweifel darüber obwalten kann, dass die sich aus dieser Theorie ergebenden Begriffe über Atomverkettung durchaus kein vollkommenes Bild von der wirklichen Lagerung der Atome im Molekül geben.

Insbesondere ist es die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, welcher diese Lehre zu einem unversieglichen Quell der Forschung geworden ist, insofern sie dem Chemiker Mittel und Wege zu einer fast unbegrenzten synthetischen Arbeit an die Hand gegeben. Die Aufklärung über die Tetravalenz des Kohlenstoffs und die Fähigkeit dieser Valenzen, sich gegenseitig zu binden, eine Erkenntnis, die dem genialen Kopfe eines Aug. Kekulé vorbehalten, sie ist es vor allem gewesen, die der synthetischen Arbeit auf dem Gebiete der organischen Chemie einen ungeahnten Aufschwung gab. Wie für immer die Namen »Benzol« und »Benzolring« mit demjenigen dieses grossen Gelehrten verknüpft bleiben werden, so wird stets seine Theorie über die Konstitution des Benzols und seiner Substitutionsverhältnisse als der Grundstein betrachtet werden müssen, auf dem sich die Errungenschaften der letzten Jahrzehnte, praktische wie theoretische, aufgebaut haben.

Wenn die Chemie der Verbindungen mit ringförmiger Atomverkettung, die aromatische Chemie, von nun an in den Vordergrund des Interesses gerückt erscheint, so ist dies

sicherlich zunächst den mit den synthetischen Arbeiten Hand in Hand gehenden, grossen Fortschritten und Entdeckungen auf dem Gebiete der Farbenindustrie zuzuschreiben, nicht minder aber hat dazu jener weitere, bedeutungsvolle Schritt auf dem Wege chemischer Erkenntnis beigetragen, der uns lehrte, dass das Pyridin als ein Benzol zu betrachten sei, in welchem an Stelle einer Methingruppe Stickstoff getreten ist, und dass weiterhin allgemein im Benzol und seinen Homologen die Methingruppen durch Stickstoff ersetzt werden können. Nachdem man aber erkannt hatte, welch' nahe Beziehungen zwischen dem Pyridin und den Pflanzenalkaloiden bestehen, wandte sich naturgemäss das Interesse in hervorragendem Masse diesen Stickstoffkohlenstoffringen zu; war doch jetzt diesem Studium die neue, grosse Perspektive eröffnet, einerseits einen Einblick zu gewinnen in die so komplizierten Moleküle der Pflanzenalkaloide, als auch andrerseits durch die synthetische Gewinnung dieser Verbindungen, deren verschiedenartige, physiologische Wirkung seit langer Zeit bekannt war, der medizinischen Wissenschaft neue Arzneimittel zuzuführen.

Wenn wir auch heute gestehen müssen, dass die s. Zt. an die klassischen Arbeiten über Pyridin und Chinolin geknüpften Erwartungen nur zum Teil erfüllt worden sind, insofern die Aufklärung über die Konstitution der in der Natur vorkommenden Alkoloide nicht in sehr beträchtlichem Masse gefördert worden ist, so sind doch zweifellos die zahlreichen Untersuchungen von praktischem Erfolge begleitet gewesen, indem sie in der That den Arzneischatz um eine grössere Anzahl wertvoller Heilmittel bereichert haben, und indem ferner durch das Experiment bewiesen worden ist, dass einer grossen Reihe dieser künstlich dargestellten Stickstoffkohlenstoffverbindungen physiologische Wirkungen eigen sind.

Was die Konstitution der Stickstoffkohlenstoffringe im Allgemeinen anbetrifft, so haben die bisher gesammelten Erfahrungen, die zuerst von A. von Baeyer als Folge seiner

klassischen Arbeiten über Indigo, Indol, Pyrrol u. s. w., ausgesprochene Ansicht bestätigt, dass die Beständigkeit dieser Ringe, gleich derjenigen der reinen Kohlenstoffringe, vorzüglich an fünf- und sechsgliedrige Komplexe gebunden ist. Für das Verhältnis der Anzahl der Stickstoffatome zu denen des Kohlenstoffs scheint hinsichtlich der Existenzfähigkeit keine Norm zu bestehen. — Die zahlreichen Isomeriefälle, welche die Theorie in den Ringen mit mehreren Stickstoffatomen voraussehen liess, sind heute zum grossen Teil erforscht, sodass die einschlägige Litteratur eine ungeheure Ausdehnung gewonnen.

Die auf den folgenden Blättern verzeichneten Untersuchungen gehören ebenfalls diesem Gebiete an, und zwar beziehen sich dieselben speziell auf sechsgliedrige Doppelringe, Abkömmlinge des Naphtalins, in welchen ein Ringkomplex aus Stickstoff- und Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. —

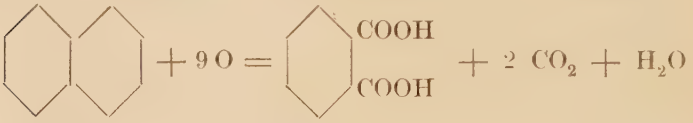
Die Bedingungen zur Synthese derartiger Verbindungen sind insofern günstige, als uns in den zahlreichen orthosubstituierten Benzolderivaten ein geeignetes Material an die Hand gegeben ist. — Der erste bahnbrechende Schritt in dieser Hinsicht war die Synthese des Chinolins aus der o-Amidophenylpropiolsäure, welche A. v. Baeyer[1]) im Jahre 1879 ausführte. Seit jener Zeit, besonders aber in den letzten Jahren, sind die synthetischen Arbeiten in dieser Richtung hin stetig gewachsen; es möge hier zunächst eine kurze Übersicht über dieses Gebiet Platz finden, soweit dasselbe in Beziehung zu den nachfolgenden Untersuchungen steht. —

Bezüglich der Nomenklatur sei vorausgeschickt, dass ich die bisher gebräuchlichen, von den betreffenden Forschern gewählten Bezeichnungen angewandt habe. Wenn ich dabei auch zugebe, dass die bisherigen Bezeichnungsweisen zu der chemischen Natur der Verbindungen meist in gar keiner Beziehung stehen, so erscheint es doch angezeigt, dieselben beizubehalten, solange keine allgemeine Verständigung über

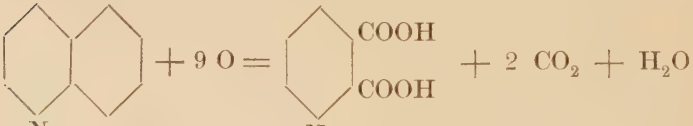
1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XII, 1320.

eine einheitliche Nomenklatur erzielt ist. Im übrigen bin ich bei der Benennung neuer Verbindungen den Vorschlägen von O. Widmann [1]) gefolgt, die kurz und treffend sind und bereits allgemeineren Anklang zu finden scheinen.

Bereits Körner hatte auf Grund seiner Arbeiten über Pyridin die Vermutung ausgesprochen, dass Chinolin sich zum Naphtalin verhalte, wie Pyridin zum Benzol. In der That zeigte sich bald die nahe Beziehung des Chinolins zum Pyridin, da erstere Base in analoger Weise zu Pyridindicarbonsäure [2]) oxydiert wird, wie das Naphtalin zu Phtalsäure,

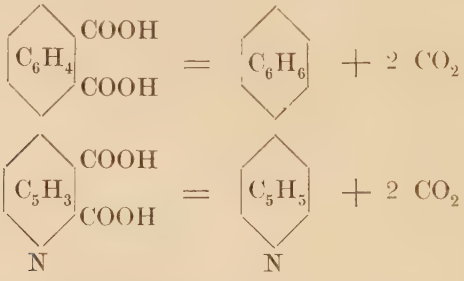


Naphtalin Phtalsäure



Chinolin Pyridindicarbonsäure

und die Pyridindicarbonsäure in gleicher Weise in Pyridin übergeführt werden kann, wie die Phtalsäure in Benzol.



Indess wurde der endgültige Beweis für die Körner'sche Hypothese erst erbracht durch die bereits oben erwähnte

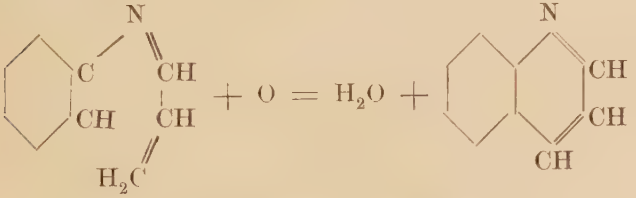
1) Journal für praktische Chemie 45, 200.
2) Berichte XII, 747 und 983.

Synthese des Chinolins aus der o-Amidophenylpropiolsäure. Durch die ausgezeichneten Untersuchungen A. v. Baeyer's war zugleich ein Fingerzeig für weitere Synthesen des Chinolins und seiner Derivate gegeben. Es schloss sich daran eine Reihe von Arbeiten über die innere Anhydridbildung von Orthoamidoderivaten aromatischer Säuren, Ketone und Aldehyde; auf Grund derselben konnte v. Baeyer in Bezug auf das Chinolin die Regel aufstellen, dass die Orthoamidoverbindungen solcher Benzolderivate, die ein O am dritten C der Seitenkette enthalten, durch innere Kondensation in Chinolinderivate übergehen können.

In naher Beziehung hierzu steht die Synthese von Friedländer[1]), welche auf der Kondensation von Orthoamidobenzaldehyd mit Aldehyden und Ketonen und darauf folgender Anhydridbildung der entstandenen ungesättigten Orthoamidoverbindungen beruht. — Die Methode von Skraup[2]) zur Darstellung von Chinolin aus Anilin bezw. Amidobenzolverbindungen und Glycerin unter Zuhilfenahme von konzentrierter Schwefelsäure kann ihre Erklärung durch die Annahme finden, dass sich zunächst Acroleinanilin bildet

$$C_6H_5 . NH_2 + CH_2OH . CHOH . CH_2OH =$$
$$3\ H_2O + C_6H_5 . N : CH . CH : CH_2$$

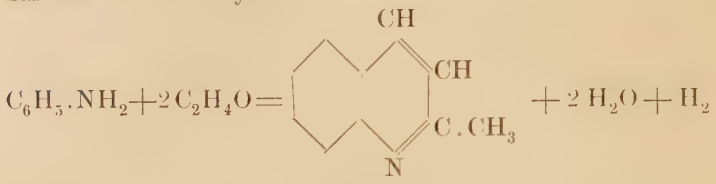
und dieses dann zu Chinolin oxydiert wird:



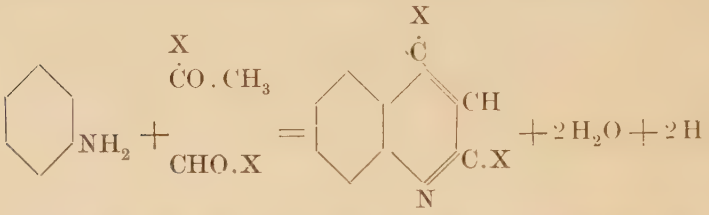
Auf einer analogen Reaktion beruht ferner die Doebner und Miller'sche Synthese[3]) von alkylierten Chinolinen aus

1) Berichte XV, 2572 und XVI, 1833.
2) Monatshefte für Chemie II, 139.
3) Berichte XVII, 1713; XVIII, 3360.

Amidobenzolderivaten und Aldehyden; so kondensieren sich Anilin und Paraldehyd bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure zu α-Methylchinolin



In gleicher Weise wie die Aldehyde reagiert nach C. Beier [1]) auf Anilin das Gemenge eines Aldehyds mit einem Keton, wobei α-γ-Dialkylchinoline gebildet werden; der Typus dieser Reaktion lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

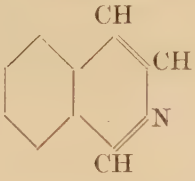


Ebenso reagieren β-Diketone [2]), ferner das Gemenge zweier verschiedener Aldehyde [3]) und endlich α-Ketoncarbonsäuren [4]).

Hieran schliesst sich die, einer ausgedehnten Anwendung fähige Methode von L. Knorr [5]) an, der durch Einwirkung von Acetessigester auf primäre und sekundäre Aniline eine grosse Anzahl Chinolinderivate gewonnen. — Zu erwähnen bleiben schliesslich noch die Untersuchungen von L. Rügheimer [6]), der fand, dass aus den malonsauren Salzen von Anilinen oder aus den Malonanilidsäuren mit Phosphorpentachlorid Trichlorchinoline entstehen. —

1) Berichte XX, 1767.
2) Berichte XX, 1770.
3) Berichte XX, 1908, 1935.
4) Berichte XX, 277.
5) Berichte XVII Ref. 148; Liebig's Annalen 236, 112.
6) Berichte XVIII, 2975.

Nach den theoretischen Anschauungen über die Konstitution des Chinolins liess sich die Existenz eines Isomeren voraussehen, in welchem das Stickstoffatom in Metastellung zu einem der, beiden Ringen gemeinsamen, Kohlenstoffatome steht. Es war deshalb gleichsam eine Stütze für die Theorie, als dieses Isomere, das Isochinolin, in der That aus dem Steinkohlentheer isoliert [1]) und bald darauf durch die schönen Untersuchungen von S. Gabriel [2]) synthetisch dargestellt wurde. Gabriel erhielt aus dem Homophtalimid $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . CO \\ \quad . \\ CO . NH \end{cases}$, welches bereits als ein Derivat des Isochinolins zu betrachten ist, mit Phosphoroxychlorid $C_6H_4 \begin{cases} CH : CCl \\ \quad . \\ CCl : N \end{cases}$ Dichlorisochinolin und aus diesem durch Reduktion

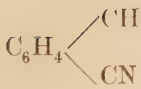


Isochinolin.

Isochinolin bildet sich ferner aus Hippursäure [3]) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Reduktion des entstandenen Dichloroxyisochinolins.

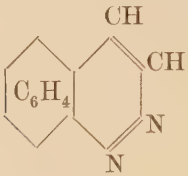
In jüngster Zeit haben S. Gabriel und A. Neumann [4]) einen neuen Weg zur Darstellung von Isochinolinen gefunden. Die genannten Forscher machten die Beobachtung, dass man in o-Cyanbenzylcyanid die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Säurereste ersetzen kann, wobei Verbindungen

1) Berichte XVIII, Ref. 384.
2) Berichte XIX, 2354.
3) Berichte XIX, 1172.
4) Berichte XXV, 3563.

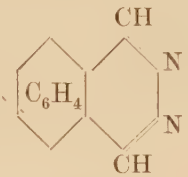


entstehen, welche dann weitere Umbildungen erfahren und sich schliesslich in 3-Alkylisochinoline überführen lassen. —

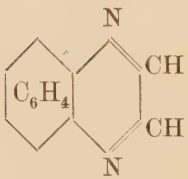
Wird im stickstoffhaltigen Ring des Chinolins eine zweite Methingruppe durch Stickstoff ersetzt, so sind nach der Theorie vier Isomere möglich, wie sich aus den folgenden Formelbildern ergiebt:



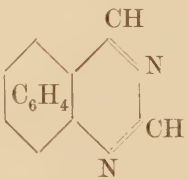
Cinnolin
(α-Ojazin)



Phtalazin
(β-Ojazin)



Chinoxalin
(Piazin)



Chinazolin
(Miazin)[1]).

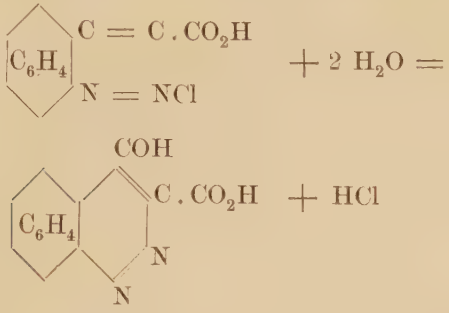
Unter diesen Bezeichnungen weist die Litteratur heute zahlreiche Vertreter dieser Körperklassen auf.

Das Cinnolin ist nur in wenigen Derivaten bekannt. V. v. Richter[2]) fand, dass das Diazochlorid der o-Amidophenylpropiolsäure sich leicht unter Abspaltung von Salzsäure

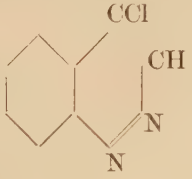
1) Die eingeklammerten Bezeichnungen entsprechen der von O. Widmann l. c. vorgeschlagenen Nomenklatur.

2) Berichte XVI, 677.

und Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in die Oxycinnolincarbonsäure verwandelt:

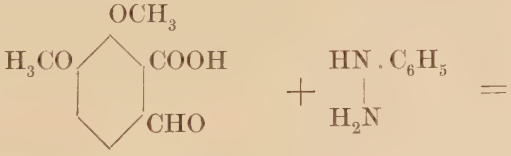


Nach den vor kurzer Zeit von mir in Gemeinschaft mit M. Klett[1]) angestellten Versuchen scheint es nicht möglich zu sein, aus Oxycinnolin durch Reduktion das Cinnolin selbst zu gewinnen, wie v. Richter vermutete; ebenso führten die gleichen Versuche mit dem, durch Einwirkung von Phosphorpeutachlorid auf Oxycinnolin gewonnenen, Chlorcinnolin

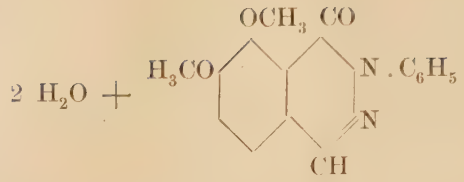


zu keinem possitiven Resultat. —

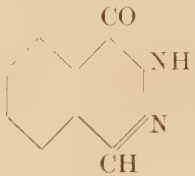
Von Verbindungen der zweiten Gruppe sind ebenfalls nur wenige Repräsentanten bekannt; Liebermann[2]) erhielt durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Opiansäure das Opiazin oder Phtalazin



1) Berichte XXV, 2853.
2) Berichte XIX, 766.

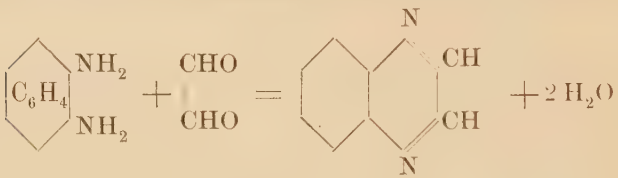


In analoger Weise haben jüngsthin S. Gabriel und A. Neumann[1]) aus Phtalaldehydsäure und Hydrazin das Phtalazon



dargestellt.

Die zahlreichen Synthesen, welche zu Abkömmlingen des dritten Isomeren, des Chinoxalins, führen, beruhen der Hauptsache nach auf Kondensationen zwischen Orthodiaminen mit Glyoxal, α-Diketoverbindungen (Hinsberg[2]), Körner[3])) z. B.



ferner mit Oxalsäure, Glyoxylsäure, α-Ketonsäuren und analogen Dicarbonylverbindungen sowie endlich α-Chlor- und Brom-carbonylverbindungen (Hinsberg[4])). Gleichsam eine Umkehrung dieser Reaktionen ist die Kondensation von Äthylendiamin mit Brenzcatechin (Merz[5])).

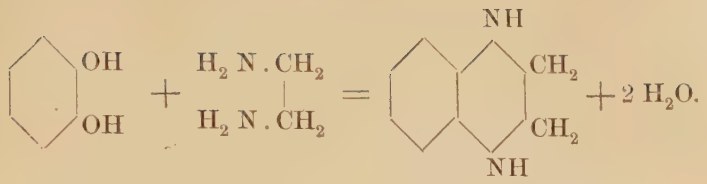
1) Berichte XXVI, 521; siehe ferner C. Liebermann und A. Bistrzycki XXVI, 531.

2) Berichte XVII, 319.

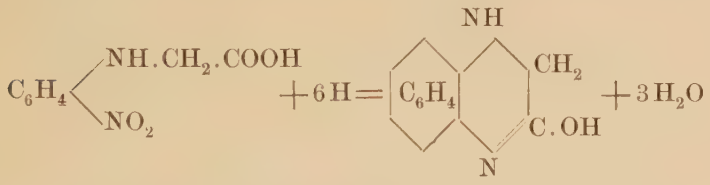
3) Berichte XVII, Ref. 573.

4) Annalen 237, 327.

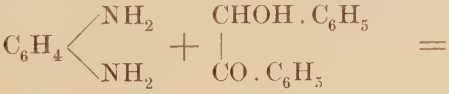
5) Berichte XX, 1193.



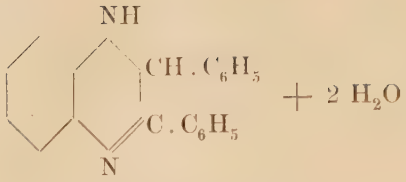
Im Übrigen kann, ähnlich wie beim Chinolin, für das Chinoxalin folgende allgemeine Regel aufgestellt werden: Solche monosubstituierten aromatischen Orthodiamine, in welchen das Substituens ein Sauerstoffatom am zweiten Kohlenstoff besitzt, sind geneigt, innere Anhydride d. h. Chinoxaline zu bilden. So haben J. Plöchel[1]) und R. Leuchart[2]) gezeigt, dass aus o-Nitrophenylglycocoll bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure nicht die entsprechende Amidoverbindung, sondern deren inneres Anhydrid, das Dihydrooxychinoxalin entsteht:



Vor einiger Zeit machte ferner O. Fischer[3]) die interessante Wahrnehmung, dass aromatische Orthodiamine mit α-Ketonalkoholen sowie α-Chlor- und Bromcarbonylverbindungen Kondensationsprodukte bilden, welche als Dihydrochinoxaline zu betrachten sind; im Gegensatz zu den nicht hydrierten Chinoxalinen sind dieselben gefärbt und besitzen färbende Eigenschaften; z. B. bildet sich aus o-Phenylendiamin und Benzoin



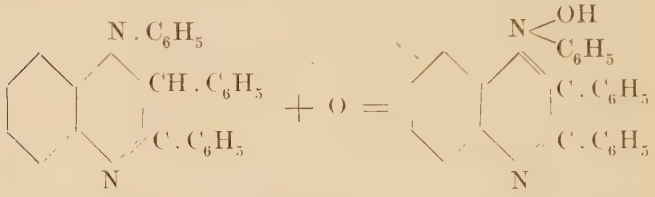
1) Berichte XIX, 6 und 895.
2) Berichte XX, 24.
3) Berichte XXIV, 719.



Diphenyldihydrochinoxalin.

Diese Dihydroverbindungen gehen durch Oxydation leicht in die farblosen Chinoxaline über.

Die monosubstituierten Orthodiamine geben in gleicher Weise am Stickstoff substituierte Dihydrochinoxaline, welche bei der Oxydation mit Eisenchlorid in die intensiv gefärbten Azoniumverbindungen übergeführt werden[1]).



Letztere erwiesen sich identisch mit den von O. N. Witt[2]) durch Einwirkung von Benzil auf monosubstituierte Orthodiamine erhaltenen Azoniumbasen. Diesen Verbindungen gebührt ein besonderes Interesse, weil in ihnen die nahen Beziehungen der Chinoxaline zu den Farbstoff bildenden Azinringen der Saffranine, Eurhodine und Induline deutlich zu Tage treten. —

Indem ich mich nunmehr zur Gruppe des vierten Isomeren, zum Chinazolin wende, in welchem die beiden Stickstoffatome sich in Metastellung zu einander befinden, berühre ich ein Gebiet, dem ein Teil der nachfolgenden Untersuchungen angehört. Die ziemlich umfangreichen Kenntnisse, welche wir heute über diese Körper besitzen, sind eine Errungenschaft der letzten Jahre.

---

1) O. Fischer und M. Busch, Berichte XXIV, 1870 und 2679.
2) Berichte XX, 1183.

Wie sich die Orthodiamine als geeignetes Material für die Synthese der Chinoxaline darboten, so musste man bei der Konfiguration des Chinazolinringes von einem Diamin ausgehen, bei welchem eine Amidogruppe am ersten Kohlenstoffatom der orthoständigen Seitenkette sich befindet. Diese Bedingung ist erfüllt im o-Amidobenzamid und o-Amidobenzylamin; es bedarf in denselben zur Ringschliessung nur noch eines, die Verbindung zwischen den Amidogruppen vermittelnden Kohlenstoffatoms.

Die bisher bekannt gewordenen Darstellungsweisen der Chinazoline beruhen nun im Allgemeinen auf einer inneren Anhydridbildung gewisser acylierter Abkömmlinge des o-Amidobenzamids und o-Amidobenzylamins einerseits und der Harnstoff- und Thioharnstoffderivate des o-Amidobenzylalkohols andrerseits, wie sich aus der folgenden, kurzen Zusammenstellung ergiebt. —

Bereits im Jahre 1869 erhielt P. Griess[1]) durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure einen Körper von der Zusammensetzung

$C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot N \\ \cdot\cdot \\ NH \cdot C \cdot OC_2H_5, \end{cases}$ der durch Kochen mit Salzsäure in

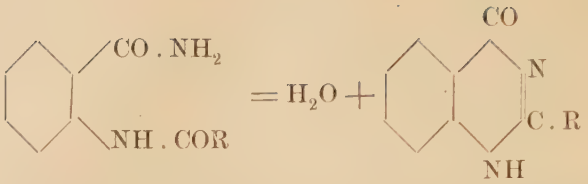
die Verbindung $C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot NH \\ \\ NH \cdot CO \end{cases}$ Benzoylenharnstoff übergeht

und somit als Diketotetrahydrochinazolin angesprochen werden kann.

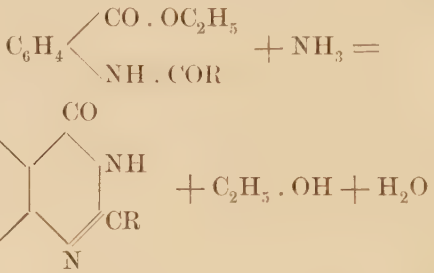
Die nächstfolgenden Arbeiten über Chinazolinderivate verdanken wir A. Weddige und seinen Schülern.

M. Körner[2]) geht vom o-Amidobenzamid aus, dessen acylierte Abkömmlinge, wie oben angedeutet, durch innere Anhydridbildung in folgender Weise in Chinazoline übergehen:

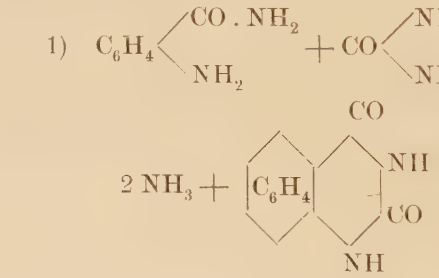
1) Berichte II, 415 und XI, 1985.
2) Journal für praktische Chemie 36, 155.

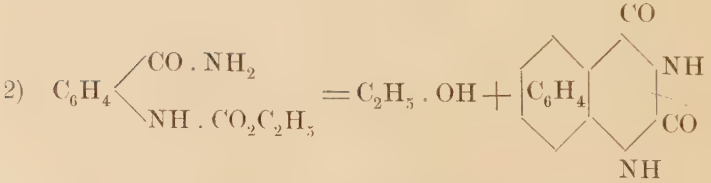


Eine ähnliche Reaktion zeigt sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf acylierte o-Amidobenzoësäurereste [1]):



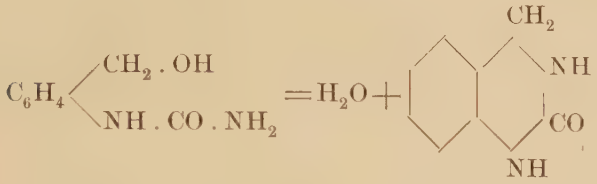
Der eingangs erwähnte Benzoylenharnstoff entsteht nach Abt [2]) ferner sowohl bei der Einwirkung von Harnstoff auf o-Amidobenzamid, als auch durch innere Kondensation aus dem Carboxäthyl-o-amidobenzamid:



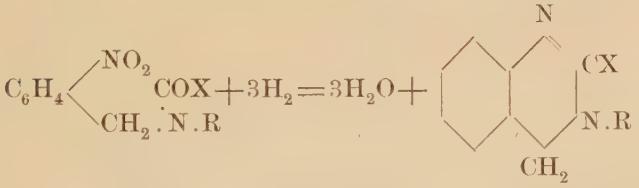


1) Weddige, Journal für praktische Chemie 36, 141.
2) Journal für praktische Chemie 39, 140.

Die Harnstoff- und Thioharnstoffderivate des o-Amidobenzylalkohols können, wie G. Söderbaum und O. Widmann[1]) gezeigt haben, ebenfalls in innere Anhydride übergeführt werden, die als Tetrahydroketo bezw. -thiochinazoline anzusehen sind, so erhält man aus dem Oxytolylharnstoff das Tetrahydroketochinazolin, nach Widmann Phendihydroacimiazin:



Die ersten sauerstofffreien Chinazoline wurden von C. Paal und M. Busch[2]) aus acylierten o-Amidobenzylaminderivaten gewonnen. Wie die Untersuchungen ergaben, liefern die Formyl- und Acetylverbindungen der o-Nitrobenzylamine bei der Reduktion nicht die entsprechenden Amidobasen, sondern gehen gleich unter Wasserabspaltung in Abkömmlinge des Chinazolins über nach folgender allgemeinen Formelgleichung:



In vorstehender Gleichung kann nach einer grösseren Reihe von Untersuchungen, die C. Paal mit seinen Schülern[3]), ferner S. Gabriel und R. Jansen[4]) sowie C. Wolff[5]) unter-

1) Berichte XXII, 1665.

2) Berichte XXII, 2683.

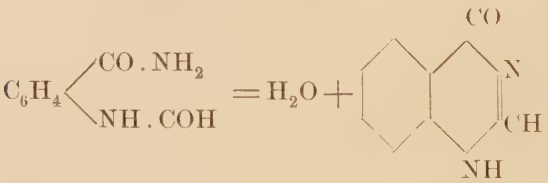
3) Berichte XXIII, 2634 und XXIV, 3049 sowie mehrere bisher noch nicht veröffentlichte Arbeiten, die im hiesigen Institut ausgeführt wurden.

4) Berichte XXIV, 3091.

5) Berichte XXV, 3030.

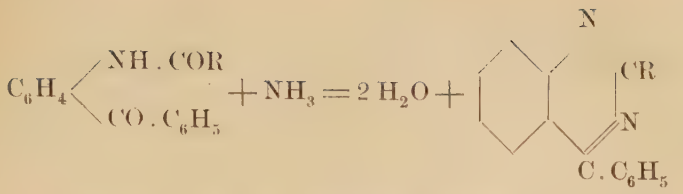
nommen, R durch aliphatische wie aromatische Reste ersetzt werden, dagegen scheint nach analogen Versuchen von Söder-mann und Widmann[1]) bezüglich des Säurerestes die Möglichkeit der Anhydridbildung an einen solchen aliphatischer Natur gebunden zu sein.

Die gleichen Versuche, welche S. Gabriel und Jansen[2]) sowie C. Wolff l. c. mit dem Amidobenzylamin selbst ausgeführt haben, ergaben, dass bei der Reduktion der Säurederivate des Nitrobenzylamins die spontane Wasserabspaltung und Ringschliessung nur bei der Formyl-, nicht bei der Acetyl- und Benzoylverbindung stattfindet, dass vielmehr bei letzteren der Austritt von einem Molekül Wasser erst bei höherer Temperatur vor sich geht. Auch beim Formylorthoamidobenzamid wurde von E. Knape[3]) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Säuren oder Alkalien die Bildung eines inneren Anhydrides beobachtet:

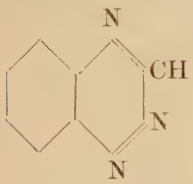


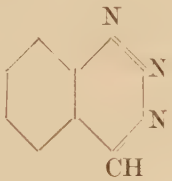
Nach einer kürzlichen Mitteilung von A. Bischler[4]) werden Homologe des Chinazolins erhalten bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Verbindungen, welche die Atomgruppierung $C_6H_4\begin{cases}NH.COR\ (1)\\COR\ (2)\end{cases}$ besitzen; so bilden sich aus den Acidylverbindungen des o-Amidobenzophenons Chinazoline nach folgendem allgemeinen Schema:

1) Berichte XXIII, 2187.
2) Berichte XXIII, 2807 und XXIV, 3091.
3) Journal für praktische Chemie 43, 209.
4) Berichte XXIV, 506 und XXV, 3080.



Werden in ein und demselben Atomring des Naphtalins drei Methingruppen durch Stickstoff ersetzt, so sind zwei Isomere denkbar. — O. Widmann hat für diese Verbindungen l. c. den Namen »Phentriazin« vorgeschlagen und bezeichnet die beiden Isomeren als

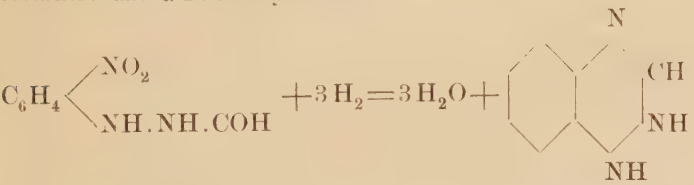




α-Phentriazin und β-Phentriazin.

Bisher hat diese Körperklasse nur einige wenige Vertreter aufzuweisen.

Das α-Phentriazin sowie ein Methylderivat desselben wurde von A. Bischler[1]) durch Reduktion der Formyl- bezw. Acetylverbindung des o-Nitrophenylhydrazins gewonnen; bei der Reduktion tritt zugleich ein Molekül Wasser aus der intermediär gebildeten Amidobase aus und als Reaktionsprodukt resultiert das α-Phendihydrotriazin

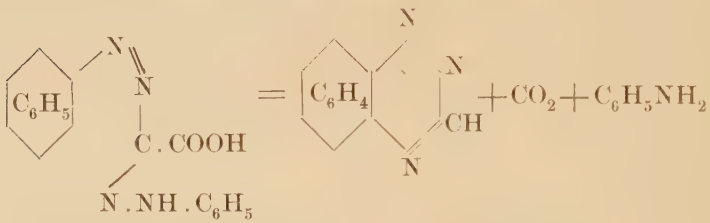


Dasselbe giebt leicht zwei Wasserstoffatome ab und geht in das α-Phentriazin über. Unabhängig von genanntem Forscher erhielt A. Hempel[2]) dieselbe Verbindung in ähnlicher

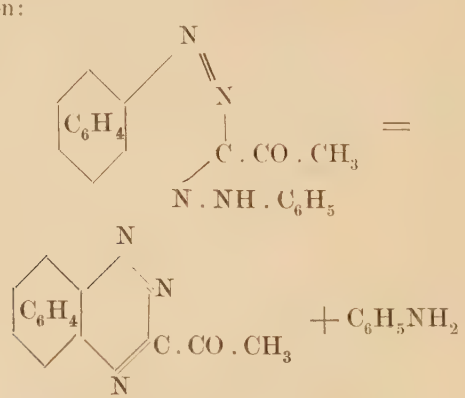
1) Berichte XXII, 2806.
2) Journal für praktische Chemie 41, 161.

Weise aus dem Acetylorthoamidophenylmethylhydrazin — hier unter Zuhilfenahme eines wasserentziehenden Mittels; auffallenderweise bildete sich in diesem Falle nicht die erwartete Dimethylverbindung, sondern unter Abspaltung der beiden Methylgruppen, wie bereits bemerkt, das α-Phentriazin.

Gelegentlich der erst vor Kurzem veröffentlichten Untersuchungen über Formazylverbindungen fanden endlich E. Bamberger und E. Wheelwright[1]), dass aus dem Formazylcarbonsäureäther durch Behandeln mit konzentrierten Mineralsäuren u. a. ein Körper resultiert, der sich identisch erwies mit dem oben erwähnten α-Phentriazin und dessen Entstehung demnach in folgender Weise gedacht werden muss:



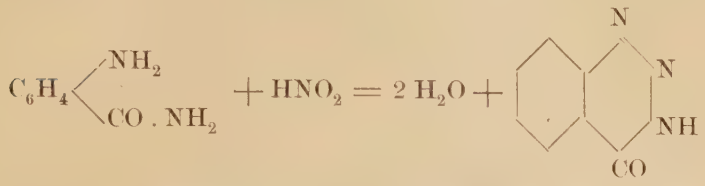
Ganz in derselben Weise spaltet sich auch das Formazylmethylketon:



α-Phentriazyl-a-methylketon.

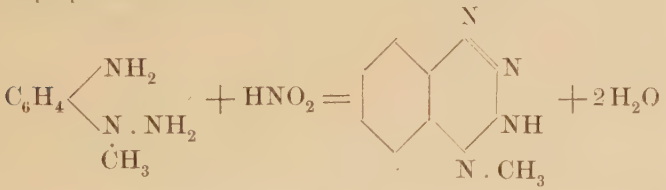
1) Berichte XXV, 3206.

Die Synthese eines sauerstoffhaltigen β-Phentriazins verdanken wir A. Weddige und Finger[1]); dasselbe bildet sich aus dem o-Amidobenzamid bei der Einwirkung von salpetriger Säure:



und wurde späterhin von Finger[2]) unter dem Namen »Benzazimid« näher beschrieben. — Durch die vorliegenden Untersuchungen wird u. a. eine Synthese von sauerstofffreien β-Phentriazinen zur Kenntnis gebracht. —

Es bleibt am Schluss dieser Übersicht noch zu erwähnen, dass A. Hempel im Laufe der bereits oben zitierten Arbeit fernerhin Mitteilung über die Synthese eines Phentetrazins macht, welches sich bei der Diazotierung des o-Amidophenylmethylhydrazins bildet:



Mit der Synthese dieses Phen-α-methyldihydrotetrazins ist auf dem vorliegenden Gebiet insofern ein gewisser Abschluss erreicht, als durch dieselbe experimentell erwiesen ist, dass die vier Methingruppen, welche zum Aufbau des zweiten Atomringes im Naphtalin dienen, sämtlich durch Stickstoff ersetzt werden können.

1) Journal für praktische Chemie 35, 232.
2) Journal für praktische Chemie 37, 431.

Theoretische Übersicht.

Während das o-Phenylendiamin und seine Homologen sowie deren Substitutionsprodukte seit einer langen Reihe von Jahren durch ausgedehnte Untersuchungen studiert worden sind, haben erst die Forschungen der letzten Zeit uns einigen Aufschluss über das Verhalten solcher Diamine gegeben, welche eine Amidogruppe im Kern, die andere in der orthoständigen Seitenkette enthalten. — Die ersten Arbeiten in dieser Hinsicht wurden von E. Lellmann und C. Stickel[1]) ausgeführt, jedoch ohne den beabsichtigten Erfolg, insofern es nicht gelang, durch Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrobenzylchlorid das gewünschte o-Nitrobenzylamin zu gewinnen. Die genannten Forscher beschränkten daher ihre Untersuchungen auf einige Säurederivate des o-Amidobenzylamins, die sie irrtümlich, wie Söderbaum und Widmann[2]) späterhin darlegten, für innere Anhydride hielten. Kurze Zeit darauf beschrieb dann S. Gabriel[3]) eine neue Reaktion zur Darstellung primärer Amine aus den entsprechenden Halogenverbindungen mittels Phtalimidkalium, und verdanken wir diesen schönen Untersuchungen die Entdeckung des o-Amidobenzylamins.

1) Berichte XIX, 1604.
2) Berichte XXIII, 2187.
3) Berichte XX, 2224.

Wie Gabriel weiterhin zeigte, kann die Darstellung des o-Amido- bezw. Nitrobenzylamins auch aus o-Nitrobenzylchlorid und Ammoniak bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak — allerdings mit mangelhafter Ausbeute — bewerkstelligt werden; o-Nitrobenzylchlorid wirkt in derselben Weise auf primäre aliphatische Amine ein beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr, und gelangte Gabriel so zu monosubstituierten o-Nitrobenzylaminen, nachdem bereits vorher Söderbaum und Widmann l. c. durch Erhitzen von o-Nitrobenzylchlorid mit Anilinen und Reduktion der erhaltenen Nitroverbindungen ähnliche Amidobenzylaminderivate mit aromatischen Substituenten dargestellt hatten.

Soweit nun die bisher veröffentlichten Arbeiten über die o-Amidobenzylamine, die im Wesentlichen bereits in der Einleitung Erwähnung fanden, einen Einblick gestatten, zeigt sich in den Eigenschaften und Reaktionen eine gewisse Ähnlichkeit mit den o-Phenylendiaminen. Z. B. gehen die monoacylierten o-Nitrobenzylamine gleich den o-Phenylendiaminen bei der Reduktion gewöhnlich direkt — bei anderen erst unter dem Einfluss höherer Temperatur — unter Wasserabspaltung in Anhydroverbindungen über.

Ich habe nun im Verlaufe der beiden letzten Jahre — teilweise im Verein mit jüngeren Fachgenossen — die o-Amidobenzylamine an einer grösseren Anzahl von Derivaten speziell zum Zweck synthetischer Versuche über Stickstoffkohlenstoffringe studiert und gebe im Nachstehenden einen Überblick über die gewonnenen Resultate.

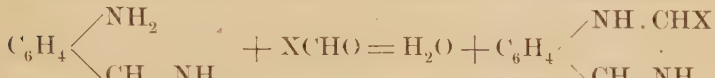
Abgesehen von einigen Säurederivaten waren bisher von den o-Amidobenzylaminen ausser der Stammsubstanz, dem o-Amidobenzylamin, noch das Amidobenzylanilin und -p-toluidin bekannt. Was zunächst die Darstellung der genannten Basen aus den früher erwähnten o-Nitrobenzylaminen anbetrifft, so hat C. Paal[1]) gezeigt, dass die Nitrobenzylaniline

1) Berichte XXIV, 959 und 3058.

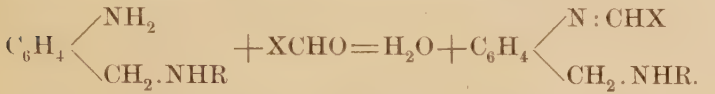
bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure der Hauptsache nach nicht die entsprechenden Amidobasen, sondern die um zwei Wasserstoffatome ärmeren Indazolderivate liefern; dagegen habe ich bei Anwendung desselben Reduktionsmittels bei den aliphatischen Nitrobenzylaminderivaten, ebenso wie Gabriel beim Nitrobenzylamin selbst, die Bildung von Indazolen nicht beobachten können. — Das von Söderbaum und Widmann zur Darstellung von o-Amidobenzylanilin und -p-toluidin angewandte Reduktionsverfahren Zinkstaub und Eisessig bei niederer Temperatur — fand ich in allen Fällen für Derivate mit aromatischem Substituenten sehr geeignet, jedoch kann auch hier die Bildung von Indazolen nie ganz vermieden werden, so dass das Reduktionsprodukt stets mit grösseren oder geringeren Mengen dieser Nebenprodukte verunreinigt ist; die Trennung von diesen letzteren lässt sich jedoch in der im experimentellen Teile angegebenen Weise leicht und vollständig bewerkstelligen. Bemerkenswert ist, dass die o-Nitrobenzylnaphtylamine bei der Reduktion keine Indazolderivate geben.

Der Charakter der o-Amidobenzylamine von der allgemeinen Form $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2\,.\,NHR\end{cases}$ wird wesentlich durch die Natur des Substituenten R bedingt. Während das o-Amidobenzylamin selbst sowie die Derivate mit aliphatischem Alkyl flüssige Verbindungen sind mit ausgesprochen basischen Eigenschaften — sie erteilen dem Wasser alkalische Reaktion und ziehen Kohlensäure aus der Luft an —, stellen die Abkömmlinge der aromatischen Reihe schön krystallisierende Verbindungen dar, die mit Säuren beständige Salze geben; tritt aber schon in den Phenylderivaten der basische Charakter gegenüber denen mit aliphatischem Alkyl zurück, so ist er vollends in den Nitrobenzylnaphtylaminen so sehr abgeschwächt, dass dieselben nicht mehr zur Bildung beständiger Salze befähigt sind.

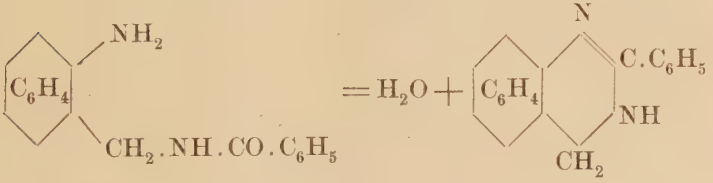
Mit Aldehyden kondensieren sich die o-Amidobenzylaminbasen sehr leicht; der Prozess verläuft beim Amidobenzylamin in anderer Weise wie bei den Substitutionsprodukten, indem im ersteren Fall der Sauerstoff des Aldehyds mit je einem Wasserstoffatom der beiden Amidogruppen als Wasser austritt,



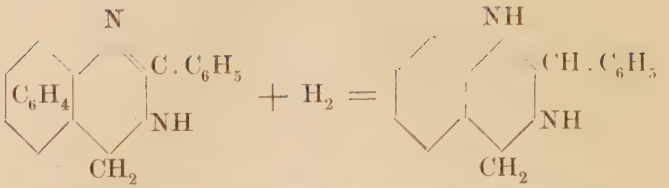
sich also ein vierfach hydriertes Chinazolin bildet; im letzteren Falle dagegen findet die Vereinigung zwischen dem Aldehyd und der am Kern befindlichen Amidogruppe statt, und es resultieren wirkliche Benzylidenverbindungen:



Den Beweis für die Richtigkeit der ersten Formel habe ich in der Weise erbringen können, dass ich die Identität des aus Benzaldehyd und Amidobenzylamin entstehenden Körpers mit dem von C. Wolff[1]) durch Hydrierung des Phenyldihydrochinazolins gewonnenen Phenyltetrahydrochinazolin feststellte. Obwohl die geringe Beständigkeit dieser Verbindung — sie wird bereits beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Base und Aldehyd gespalten — mit Rücksicht auf die ringförmige Struktur auffallen muss, so kann doch nach der Bildungsweise des β-Phenyldihydrochinazolins aus o-Amidobenzylbenzamid

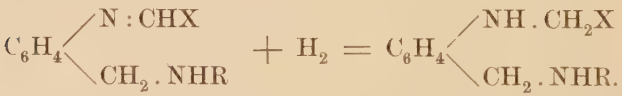


1) Berichte XXV, 3033.

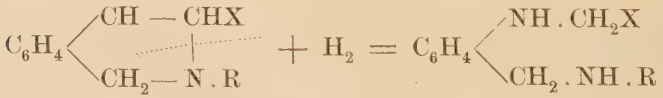


nicht wohl ein Zweifel an der Richtigkeit der letzten Konstitutionsformel aufkommen.

Die Kondensationsprodukte der substituierten o-Benzylendiamine mit Aldehyden sind ebenfalls sehr unbeständig gegen Säuren, sie werden meist schon in der Kälte durch verdünnte Mineralsäuren in ihre Komponenten zerlegt. Wenn auch diese Unbeständigkeit a priori die Körper als wirkliche Benzylidenverbindungen zu charakterisieren schien, so bedurfte es doch nach den beim o-Amidobenzylamin gemachten Erfahrungen eines weiteren Anhaltspunktes für diese Ansicht. Ich fand einen solchen in dem Verhalten dieser Verbindungen bei der Reduktion mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung, indem hierbei zwei Atome Wasserstoff aufgenommen werden und die Doppelbindung zwischen Base und Aldehydrest in einfache übergeht.



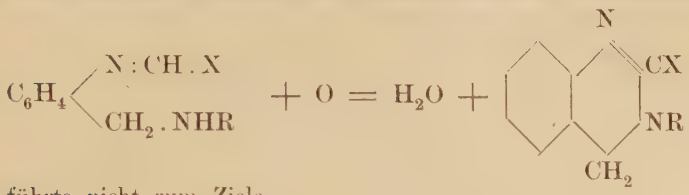
Obwohl es vor der Hand nicht undenkbar wäre, dass eine derartige ringförmige Verbindung unter Lösung des Ringes zur Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff befähigt sei



so erscheint dies doch in hohem Grade unwahrscheinlich, nachdem die oben zitierten Versuche beim β-Phenyltetrahydrochinazolin, die ich mit dem von mir gewonnenen Produkt ebenfalls angestellt habe, die Beständigkeit eines solchen Ring-

komplexes gegen die Reduktion mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung dargethan haben.

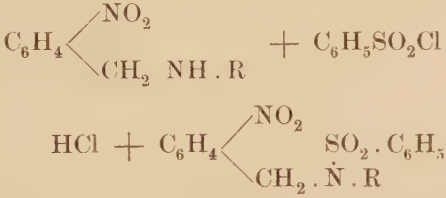
Der Versuch, die genannten Benzylidenverbindungen im Sinne folgender Gleichung zu Chinazolinderivaten zu oxydieren:



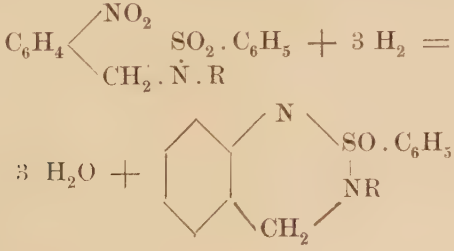
führte nicht zum Ziele. —

Die o-Benzylendiamine geben mit Karbonsäuren diacylierte Abkömmlinge; eine Ausnahme machen, soweit bisher festgestellt wurde, o-Amidobenzyl-p-chloranilin sowie das entsprechende Bromderivat, bei welchen der Säurerest nur an eine der beiden Amidogruppen tritt. Die Bildung von Anhydrobasen wurde bei der Einwirkung von Carbonsäuren bis jetzt nicht beobachtet.

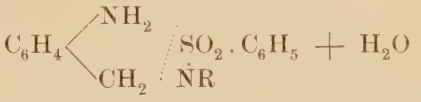
In der Absicht, die beiden Amidogruppen im Amidobenzylamin durch ein Schwefelatom zu verbinden, liess ich Benzolsulfonchlorid auf die o-Nitrobenzylamine einwirken, um die so gebildeten Nitrobenzylaminphenylsulfone

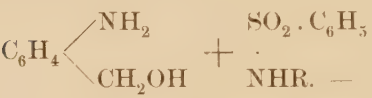


durch Reduktion in Anhydroverbindungen überzuführen:

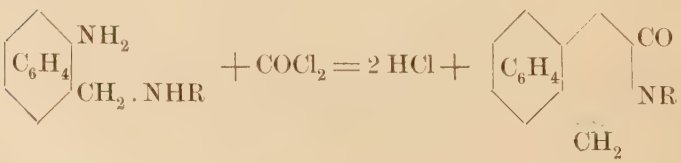


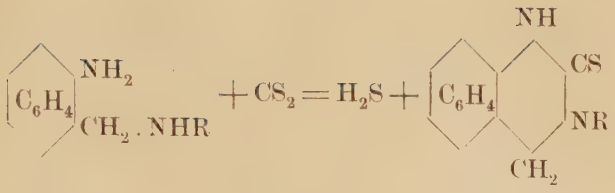
Die Nitrobenzylaminphenylsulfone entstehen glatt durch kurzes Erhitzen der betreffenden Komponenten auf dem Wasserbade. Bei der Reduktion bilden sich jedoch nicht die Anhydroverbindungen, sondern die entsprechenden Amidobasen, auch gelang es nicht, diese letzteren in die ersteren überzuführen. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid — glatter mit alkoholischer Salzsäure — konnte nur eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung festgestellt werden:





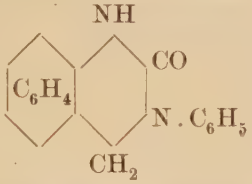
Aus den in der Einleitung angeführten Reaktionen der o-Amidobenzylamine ist die Tendenz zur Bildung von Verbindungen mit ringförmiger Struktur nicht zu verkennen; eine solche tritt nun besonders hervor bei der Einwirkung von Phosgen und Schwefelkohlenstoff. Wie diese letzteren sich mit primären Aminen zu Harnstoffen und Thioharnstoffen unter Austritt von Salzsäure bezw. Schwefelwasserstoff vereinigen, ferner mit o-Diaminen in analoger Weise ringförmig geschlossene Harnstoffe liefern, so bilden sie mit den o-Benzylendiaminen Harnstoffe mit sechsgliedrigen Ringkomplexen, Derivate des Chinazolins. Es gelingt so in einfachster Weise, die beiden Amidogruppen durch ein Kohlenstoffatom zu verbinden, d. h. das zur Bildung des sechsgliedrigen Chinazolinringes fehlende Glied einzufügen. Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Formeln wiedergegeben:



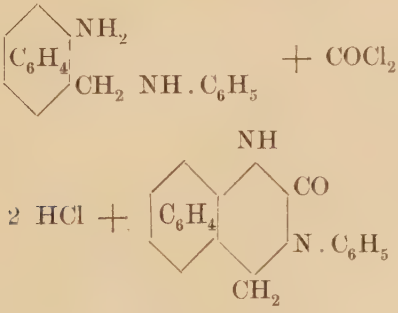


Es ist damit eine weitere Synthese von Chinazolinderivaten gegeben, die eine sehr ausgedehnte Anwendung zulässt.

Auffallenderweise sind diese Keto- und Thiochinazoline nicht identisch mit denjenigen, welche Söderbaum und Widmann l. c. aus den entsprechenden Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols erhalten haben. So zeigt das von den genannten Forschern dargestellte

Benzophenyldihydroacimiazin 

einen um 40° niedrigeren Schmelzpunkt als das von mir aus Phosgen und Amidobenzylanilin erhaltene, welchem gemäss folgender Bildungsgleichung dieselbe Konstitution zukommen sollte:



Ebenso liegen die Verhältnisse bei dem entsprechenden Thioprodukt. Das aus Schwefelkohlenstoff und o-Amidobenzylanilin resultierende Phenylthiotetrahydrochinazolin schmilzt eben-

falls weit höher als das analoge Benzophenyldihydrothiomiazin von Söderbaum und Widmann. Diese bisher noch unaufgeklärten Isomerieverhältnisse werden noch komplizierter durch die Thatsache, dass das von C. Paal und A. Bodewig[1]) aus dem o-Nitrobenzyldiphenylharnstoff dargestellte Ketoprodukt weder identisch ist mit dem von Söderbaum und Widmann, noch mit dem von mir erhaltenen. —

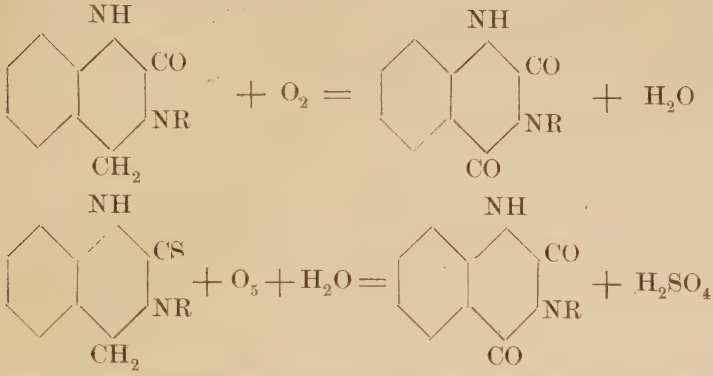
Die letzgenannten Forscher haben bei den angeführten Thioderivaten ohne Erfolg versucht mittels Quecksilberoxyd den Schwefel durch Sauerstoff zu ersetzen. Ein derartiger Austausch gelingt auch bei den in dieser Arbeit beschriebenen Thiochinazolinen beim Kochen der alkoholischen Lösungen mit Quecksilberoxyd nicht, wohl aber erfolgt derselbe und zwar ziemlich glatt, wenn man frisch gefülltes Quecksilberoxyd im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 150° einwirken lässt. Auf diese Weise werden die Thiochinazoline in sauerstoffhaltige Verbindungen übergeführt, die sich als völlig identisch erwiesen mit den aus Phosgen und den entsprechenden Amidobenzylaminen entstandenen.

Fernerhin kann man den Schwefel mittels energischer Reduktion auch durch Wasserstoff ersetzen; die Untersuchung der so gewonnenen Körper entsprach insofern meiner Erwartung, als ich hier in der That Tetrahydrochinazoline in der Hand hatte, wie solche vor einigen Jahren von C. Paal und mir[2]) aus den entsprechenden Dihydrochinazolinen dargestellt wurden.

Hiermit war zugleich der Beweis erbracht, dass die fraglichen Verbindungen wirkliche Chinazolinderivate sind und denselben die angeführte Konstitution zuzuschreiben ist. Eine weitere Stütze für diese Ansicht darf darin erblickt werden, dass sowohl diese Keto- wie die Thiochinazoline bei der Oxy-

1) Berichte XXIV, 1157.
2) Berichte XXII, 2693.

dation mit Kaliumpermanganat in die gleichen Diketoverbindungen übergeführt werden:



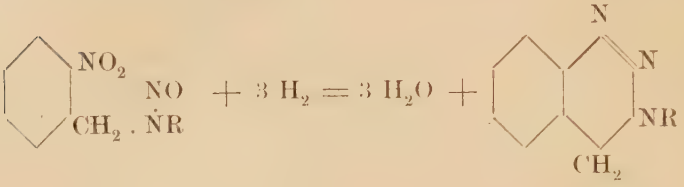
welche als Abkömmlinge des Benzoylenharnstoffs betrachtet werden müssen und mit diesem grosse Ähnlichkeit zeigen; in der That erhielt ich auch sowohl aus dem Thio- wie Ketotetrahydrochinazolin den Benzoylenharnstoff selbst.

Die Keto- und Thiotetrahydrochinazoline verhalten sich mit Ausnahme der beiden aus dem o-Amidobenzylamin selbst hervorgehenden, einfachsten Verbindungen vollkommen indifferent gegen Säuren und Alkalien. — Bei der Einwirkung von Jodmethyl lagert sich dasselbe an unter Bildung des jodwasserstoffsauren Salzes des betreffenden Methylderivates. Durch den Eintritt der Methylgruppe an Stelle des Imidwasserstoffs nimmt das Molekül wieder ausgesprochen basischen Charakter an. —

In dem weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen wurde das Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf o-Amidobenzylamin und seine Derivate in Aussicht genommen und zwar in der Absicht, Derivate des β-Phentriazins zu gewinnen. Nachdem ich aber aus einer kurzen Notiz [1]) in der Litteratur ersehen, dass gleiche Versuche von anderer Seite ohne Erfolg angestellt worden, versuchte ich die Synthese von β-Phentriazinen zunächst auf anderem Wege. —

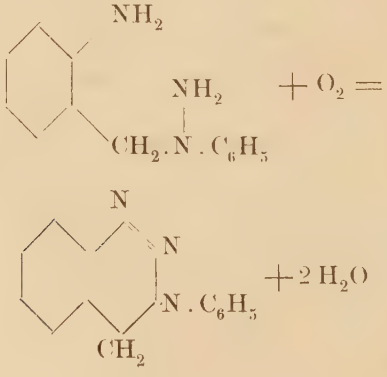
1) Berichte XXIII, 2188.

Von der Erwägung ausgehend, dass die acylierten o-Nitrobenzylamine unter bestimmten Bedingungen durch Reduktion unter Ringschliessung in Anhydrobasen übergehen, hoffte ich, dass sich der Reduktionsprozess bei den aus den Nitrobenzylaminen darzustellenden Nitrosaminen in analoger Weise vollziehen würde.



Die Versuche wurden zunächst beim o-Nitrobenzylphenylnitrosamin und zwar mit den verschiedensten Reduktionsmitteln bewerkstelligt, führten aber in keinem Falle zum gewünschten Ziel. Die erhaltenen Produkte waren je nach Wahl des reduzierenden Agens o-Amidobenzylanilin, Phenylindazol oder endlich o-Amidobenzylphenylhydrazin.

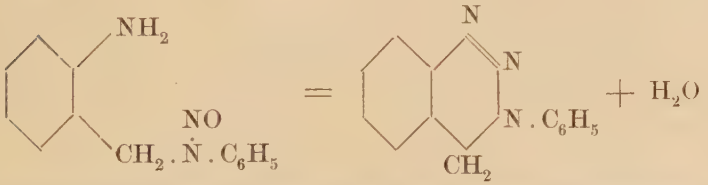
Auf das letztere lenkte ich nunmehr meine Aufmerksamkeit, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass dasselbe durch Oxydation in folgender Weise in das entsprechende β-Phenphenyldihydrotriazin übergeführt werden könnte:



Es schien dieser Weg um so mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten, als nach den Untersuchungen von E. Fischer[1]) die asymmetrischen Hydrazine bei der Oxydation unter bestimmten Bedingungen durch Zusammentreten zweier Moleküle in Tetrazone übergeführt werden und ein analoger Oxydationsprozess in ein und demselben Molekül wohl um so leichter vor sich gehen durfte.

Trotz vielfacher Versuche mit den hier in Betracht kommenden Oxydationsmitteln gelang es mir nicht, zu dem gewünschten Resultate zu kommen.

Ein geeignetes Mittel fand ich endlich in der salpetrigen Säure; dieselbe lieferte bei der Einwirkung auf das erwähnte o-Amidobenzylphenylhydrazin unter Einhaltung gewisser, aus dem experimentellen Teil näher zu ersehenden Bedingungen, ein schön krystallisierendes Produkt, welches sich bei der Untersuchung als die gewünschte Phentriazinbase kennzeichnete. Der Prozess verläuft jedoch nicht glatt, und es ist nicht anzunehmen, dass derselbe auf einem einfachen Oxydationsvorgang beruht, zumal nach den von E. Fischer[2]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf asymmetrische Hydrazine gemachten Erfahrungen. Ich glaube hiernach vielmehr den Verlauf des Prozesses in der Weise erklären zu müssen, dass sich intermediär das Nitrosamin des o-Amidobenzylanilins bildet und dieses durch Wasserabspaltung in ein Anhydrid, das Triazin übergeht:

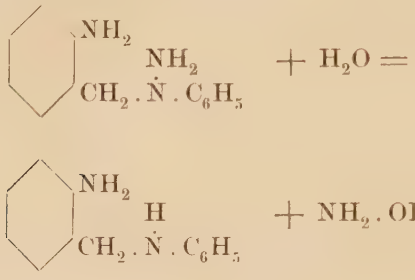


oder endlich, dass zunächst unter dem Einfluss der salpetrigen

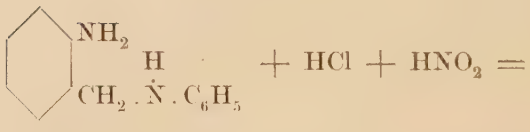
1) Annalen 190, 167.
2) Annalen 190, 158.

Säure das Amidobenzylanilin unter Wassereintritt zurückgebildet wird, aus diesem das Diazochlorid entsteht, welches dann seinerseits durch Salzsäureaustritt in das Triazin übergeführt wird, ein Vorgang, der folgenden Gleichungen entsprechen würde:

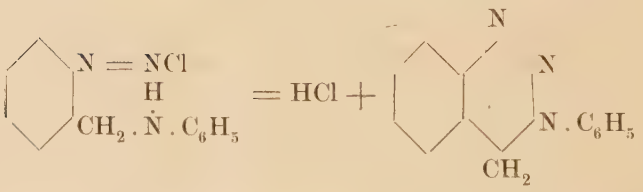
I.



II.



III.



Nachdem jetzt die Existenzfähigkeit der β-Phendihydrotriazine festgestellt war und besonders die zuletzt angeführte Erklärung des Reaktionsverlaufes die notwendige Folgerung in sich schloss, dass in diesem Falle sich die Synthese dieser

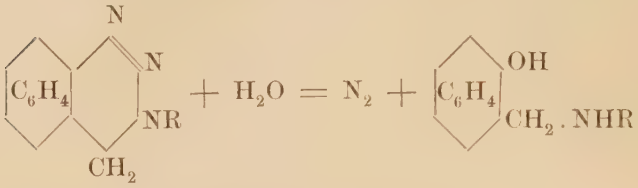
Triazine direkt aus den o-Amidobenzylaminbasen ausführen lassen müsse, so wurde ich wieder auf den zuerst beabsichtigten Weg hingewiesen. In der That ergaben die Versuche, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsauren Salze der o-Benzylendiamine die zunächst gebildeten Diazoverbindungen direkt unter Abspaltung von Salzsäure in die Phentriazine übergehen und diese bei Innehaltung gewisser Versuchsbedingungen in befriedigender Ausbeute gewonnen werden. Obgleich bei dieser Reaktion die Art und Weise der Einwirkung der salpetrigen Säure auch derart gedacht werden kann, dass zunächst die Nitrosamine der o-Amidobenzylamine gebildet werden und diese durch Wasseraustritt in die Triazine übergehen, so möchte ich doch aus den unten näher entwickelten Gründen der ersten Erklärungsweise als derjenigen, welche wohl dem wirklichen Verlaufe entspricht, den Vorzug geben.

Die β-Phendihydrotriazine sind farblose bis schwach gelb gefärbte Verbindungen von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen; sie sind sämtlich basischer Natur, die Derivate mit aliphatischem Alkyl mehr wie diejenigen mit aromatischem Substituenten; die acylierten Derivate sind nur schwach basisch.

Mit Ausnahme der letztgenannten Derivate vereinigen sich die Phendihydrotriazine mit Mineralsäuren zu beständigen Salzen; wie diese zeichnen sich ferner die Gold- und Platinsalze sowie die Pikrate durch besonderes Krystallisationsvermögen aus.

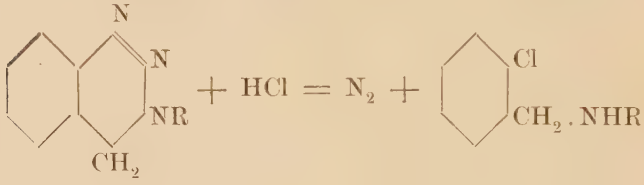
Trotz ihrer ringförmigen Struktur sind die β-Phendihydrotriazine sehr unbeständiger Natur; sie zersetzen sich beim Schmelzen unter Stickstoffentwicklung und zeigen in ihren ganzen Eigenschaften eine auffallende Ähnlichkeit mit den Diazoverbindungen; in der That ist ja auch der Diazoamidorest —N=N—NH— in diesen Körpern als Bestandteil des Ringes

enthalten. Die wässerigen Lösungen der Salze zersetzen sich bei gelindem Erwärmen unter Stickstoffentwicklung in derselben Weise wie die Diazoverbindungen:



es resultiert das betreffende Oxybenzylamin.

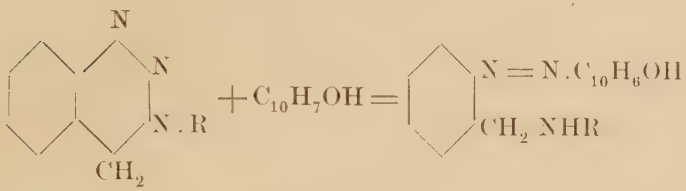
Nimmt man beim Erhitzen eine Halogenwasserstoffsäure in konzentrierter wässriger Lösung, so entstehen die entsprechenden Halogenderivate



Die Ähnlichkeit mit den Diazoverbindungen tritt zumeist bei den Derivaten hervor, in welchen R durch einen Säurerest vertreten; bei diesen verlaufen die vorstehenden Reaktionen vollkommen glatt, andererseits geben aber auch ihre Salze sowohl wie die freien Basen mit Aminen und Phenolen die, für die Erkennung der Diazoverbindungen so charakteristischen, intensiv gefärbten Azokörper. Ganz auffallend ist dabei, dass auch die freien Basen[1]) dieser acylierten Triazine die Azoreaktion geben, welche sonst nur bei Diazosalzen zu beobachten

1) Die Bildung der Azokörper erfolgt sowohl in Benzol wie in Alkohol; es ist daher die naheliegende Vermutung ausgeschlossen, dass die Reaktion durch die im Alkohol etwa vorhandene Säure eingeleitet sein könne.

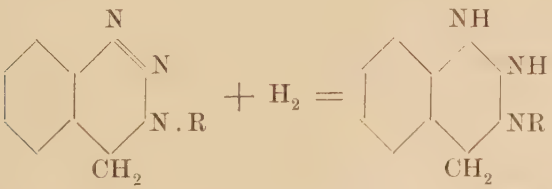
ist. Während bei den Salzen die Vereinigung mit dem betreffenden Amin oder Phenol unter Austritt von einem Molekül Säure zustande kommt, kann hier der Reaktionsverlauf nur durch die Wanderung eines Wasserstoffatoms von dem betreffenden Amin oder Phenol zum Phentriazin erklärt werden. Der Vorgang gestaltet sich demgemäss z. B. beim β-Naphtol in folgender Weise:



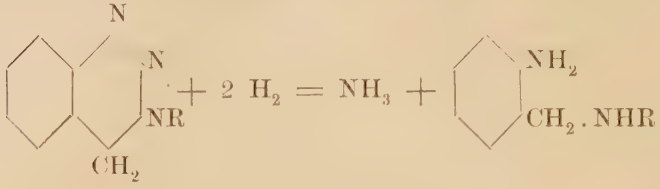
Die Reduktion dieser Azofarbstoffe verläuft in normaler Weise, indem die Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen gelöst wird, wodurch das Molekül in das Amidobenzylaminderivat und das betreffende amidierte Phenol oder Amin zerfällt.

Wie sich nach den bisherigen Erfahrungen voraussehen liess, verhält sich der Stickstoffkohlenstoffring des β-Phendihydrotriazins sehr unbeständig gegen oxydierende und reduzierende Agentien. Während durch gelinde Oxydationsmittel das Molekül im Allgemeinen unverändert bleibt, wird durch stärkere eine tiefer greifende Zerstörung des Moleküls bewirkt.

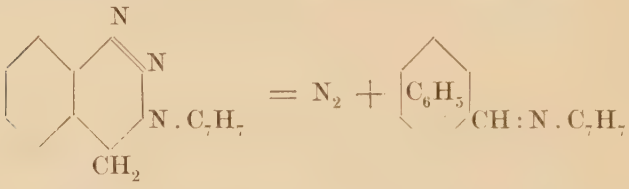
Trotz langer, mannigfacher Versuche gelang es auch nicht, eine Hydrierung des Ringes im Sinne folgender Gleichung zu bewerkstelligen



Die Reduktion ging bis zur Sprengung des Ringes in Ammoniak und das betreffende Amidobenzylamin:



Ich erwähnte bereits, dass beim Erhitzen der β-Phendihydrotriazine bis zu ihrem Schmelzpunkt — bei den Derivaten mit aliphatischem Substituenten bedarf es einer etwas höheren Temperatur — Stickstoff entweicht. Das zurückbleibende Produkt habe ich speziell beim β-Phentolyldihydrotriazin untersucht und gefunden, dass neben einer geringen Menge eines krystallinischen Körpers, dessen Natur bisher unaufgeklärt geblieben, das ölige Hauptprodukt Benzylidentoluidin ist, welches sich in folgender Weise gebildet haben muss:



Es ist demgemäss ein Wasserstoffatom der Methylengruppe für die, durch den Austritt des Stickstoffes am Benzolkern frei werdende Valenz eingetreten. Die Identität des dickflüssigen, gelben Öles mit Benzyliden-p-toluidin konnte durch die Spaltung desselben — mit verdünnter Schwefelsäure — in Benzaldehyd und p-Toluidin mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Zu erwähnen bleibt hier noch zum Schluss, dass es nicht möglich war, die Stammsubstanz dieser β-Phendihydrotriazine durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamin zu erhalten. Aus der heftigen Stickstoffentwicklung, welche durch salpetrige Säure hervorgerufen wird, ergiebt sich mit Sicherheit, dass die Säure zunächst die aliphatische Amido-

gruppe angreift, bezw. diese letztere durch Hydroxyl ersetzt wird und damit die Möglichkeit der Bildung des β-Phendihydrotriazins ausgeschlossen ist.

Ebenfalls resultatlos verlief der andere Versuch, das β-Phendihydrotriazin aus seinen acylierten Abkömmlingen zu gewinnen, da sich eine Verseifung nicht ohne vollständige Zerstörung des Moleküls durchführen liess. — Die beiden o-Amidobenzyl-α- und -β-naphtylamine geben mit salpetriger Säure ölige, dunkelbraune Produkte, aus denen keine Triazine isoliert werden konnten. —

Ich habe schliesslich im Verlaufe dieser Arbeiten auch die, bei Gelegenheit der Reduktion der o-Nitrobenzylnitrosamine entstehenden Hydrazine eingehender untersucht und dabei vor allen Dingen die interessante Wahrnehmung gemacht, dass diese Basen ebenso wie die o-Amidobenzylamine mit Phosgen und Schwefelkohlenstoff ringförmig geschlossene Harnstoffe, in diesem Falle also Moleküle mit siebengliedrigen Ringen liefern:

I. $$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ \\ CH_2\ \dot{N}R\end{cases}NH_2 + COCl_2 =$$

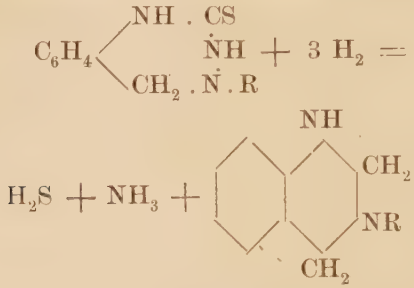
$$2\ HCl + C_6H_4\begin{cases}NH_2\,.\,CO\\ \dot{N}H\\ CH\,.\,\dot{N}R\end{cases}$$

II $$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ \\ CH_2\,.\,\dot{N}R\end{cases}NH_2 + CS_2 =$$

$$H_2S + C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CS\\ \dot{N}H\\ CH_2\,.\,\dot{N}R\end{cases}$$

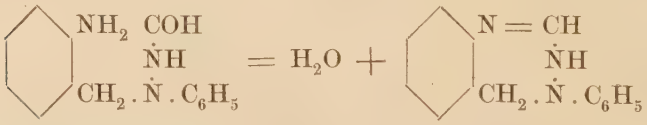
Diese siebengliedrigen Ringkomplexe sind weit weniger beständig wie die analogen sechsgliedrigen Chinazolinringe; sie schmelzen bei hoher Temperatur zwischen 250—300° unter Gasentwicklung und Zersetzung.

Dass die Lagerungsverhältnisse der Atome im sechsgliedrigen Ringe günstigere sind, tritt u. a. auch darin zu Tage, dass der siebengliedrige Ringkomplex das Bestreben zeigte, in den sechsgliedrigen überzugehen; so erhält man aus den Thioharnstoffen der o-Amidobenzylhydrazine bei der Reduktion mit metallischem Natrium unter Austritt von Ammoniak und Schwefelwasserstoff die entsprechenden Tetrahydrochinazoline



Die vorliegenden Harnstoffderivate verhalten sich im übrigen indifferent gegen Säuren und Alkalien. Während die geschwefelten Abkömmlinge sich leicht mit Natrium reduzieren lassen, gelingt dies nicht bei den sauerstoffhaltigen; es zeigt sich in diesem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit den Keto- und Thiotetrahydrochinazolinen.

Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass nach Versuchen von C. Paal und A. Bodewig[1]) die Bildung eines siebengliedrigen Ringes bei der Reduktion des o-Nitrobenzylformylphenylhydrazins nicht erfolgt, auch das dabei entstehende o-Amidobenzylformylphenylhydrazin nicht im Sinne folgender Gleichung in ein Anhydrid übergeführt werden konnte:



Die o-Amidobenzylhydrazine sind kräftige Basen; sie reduzieren Fehling'sche Lösung und Silbernitrat bereits bei

1) Berichte XXV, 2898.

gewöhnlicher Temperatur, mit Mineralsäuren bilden sie sehr hygroskopische Salze; nur die Oxalate konnten in gut krystallinischer Form erhalten werden. — Sie vereinigen sich mit Aldehyden unter lebhafter Erwärmung zu Dibenzylidenverbindungen

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CH_2 . \overset{NH_2}{\dot{N}R} \end{cases} + 2\,X\,CHO =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} N : CHX \\ CH_2 . \overset{N:CHX}{\dot{N}R} \end{cases} + 2H_2O$$

Gern ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit, um den Herren Kalle & Cie. in Bieberich, welche mir durch die gütige Vermittlung des Herrn Dr. E. Hepp grössere Mengen des zu den nachfolgenden Untersuchungen erforderlichen o-Nitrobenzylchlorids in liberalster Weise zur Verfügung stellten, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Experimenteller Teil.

I.

o-Amidobenzylamin.

Kondensation mit Benzaldehyd.

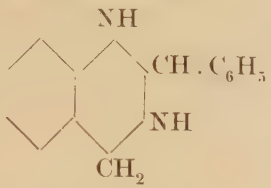
Das o-Amidobenzylamin wurde nach dem zuerst von S. Gabriel l. c. angegebenen, von C. Wolff verbesserten Verfahren dargestellt. Aus der ätherischen Lösung der Base fiel beim Zusatz von Benzaldehyd gleich ein Produkt in schneeweissen, glänzenden Nädelchen aus; dieselben lösten sich leicht in Wasser und Alkohol, dagegen schwer in siedendem Benzol, aus welchem man sie in Form silberglänzender, flimmernder Blättchen wiedergewann. Schmelzpunkt 167°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure trat Geruch nach Benzoësäure auf, welch letztere auch beim Erkalten der Flüssigkeit ausgeschieden wurde; diese Erscheinung liess sich nur dadurch erklären, dass der angewandte Benzaldehyd stark benzoësäurehaltig gewesen und in dem neuen Produkt ein Benzoat vorliege. In der That ergab die Analyse Zahlen, die dem Monobenzoat des Amidobenzylamins entsprechen.

0,168 gr Substanz ergaben 16,8 ccm Stickstoff bei 738 mm B und 15° T.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2 . C_7H_6O_2$:		Gefunden:
N	11,48	11,37 %

Die alkoholische Lösung der Base wurde nun mit einem geringen Überschuss an reinem Benzaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fiel das Kondensationsprodukt in gelben Öltröpfchen aus, die in der Kälte bald erstarrten. — Das Produkt ist in den meisten Lösungs-

mitteln leicht löslich mit Ausnahme von siedendem Ligroin, aus welchem es sich beim Erkalten in silberglänzenden, flachen Nadeln oder schmalen Blättchen wieder ausscheidet. Dieselben erwiesen sich als identisch mit dem von C. Wolff l. c. aus Benzoyl-o-amidobenzylamin erhaltenen

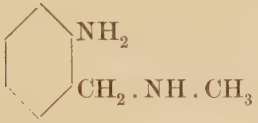


β-Phenyltetrahydrochinazolin.

Es schmilzt bei 101—2°, spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Base und Aldehyd und verhält sich gegen metallisches Natrium in alkoholischer Lösung vollkommen beständig.

II.

o-Amidobenzylmethylamin.



Zur Gewinnung dieser Base wurde das, nach der Methode von S. Gabriel dargestellte o-Nitrobenzylmethylaminchlorhydrat mit Zinn und Salzsäure reduziert und im übrigen dabei so verfahren, wie dies Gabriel bei der Reduktion des o-Nitrobenzylamins angegeben. Nach dem Verdampfen des wässerigen Filtrates vom Schwefelzinn bleibt das salzsaure Salz der neuen Base als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück. Durch Waschen mit absolutem Alkohol wird das Salz fast vollkommen weiss; mit Alkali erhält man aus demselben die Base als fast farbloses Öl von bitterem, alkalischem Geschmack, das sich leicht in Wasser löst und demselben alkalische Reaktion erteilt.

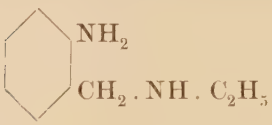
Beim Stehen an der Luft zieht die Base Kohlensäure an. — Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, etwas leichter in 96 %igem und krystallisiert aus letzterem in glänzenden Blättchen, die bei 217° schmelzen. Der Analyse zufolge ist das Salz o-Amidobenzylmethylamindichlorhydrat

0,270 gr Substanz ergaben 0,3685 gr AgCl.

Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . (HCl)_2$:		Gefunden:
HCl	34,93	34,69 %.

III.

o-Amidobenzyläthylamin.



Das o-Nitrobenzyläthylamin, welches vor kurzer Zeit von C. Wolff l. c. erhalten wurde, liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure die entsprechende Amidobase in guter Ausbeute. 20 gr Nitrobenzyläthylaminchlorhydrat wurden in kleinen Portionen in die schwach erwärmte Mischung von 50 gr Zinn und 100 ccm konzentrierte Salzsäure eingetragen, wobei die Flüssigkeit jedesmal in heftiges Sieden geriet. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte wässerige Lösung hinterliess beim Abdampfen das salzsaure Salz der Amidoverbindung als gelbe Krystallmasse. Die Base ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, das auch bei niedriger Temperatur nicht fest wird; die Eigenschaften stimmen fast vollständig mit denen des Methylderivates überein. Zur Analyse wurde das oben erwähnte

o-Amidobenzyläthylamindichlorhydrat

$C_9H_{14}N_2 . (HCl)_2$

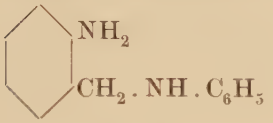
verwandt. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in wasserhellen, grossen, sechsseitigen Säulen. Schmelzpunkt 210°. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

I. 0,128 gr Substanz gaben 0,228 gr CO_2 u. 0,0865 gr H_2O,
II. 0,208 gr Substanz gaben 0,2675 gr AgCl.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2 . (HCl)_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	48,43	48,51	— %
H	7,17	7,51	— %
HCl	32,73	—	32,70 %.

IV.

o-Amidobenzylanilin.



Diese Base wurde zuerst von Söderbaum und Widmann durch Reduktion des o-Nitrobenzylanilins mit Eisessig und Zinkstaub gewonnen. Bei der Reduktion bildet sich stets Phenylindazol als Nebenprodukt und zwar je weniger, je langsamer man den Zinkstaub einträgt. Bei der oft wiederholten Darstellung von grösseren Mengen Amidobenzylanilin, wie sie für die vorliegenden Untersuchungen erforderlich waren, habe ich nun gefunden, dass man zur Gewinnung des Amidobenzylanilins sowohl, wie sämtlicher auf den folgenden Blättern beschriebenen, substituierten Amidobenzylaniline und -naphtylamine zweckmässig nach folgender Vorschrift arbeitet:

o-Nitrobenzylanilin wird in der zehnfachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und die doppelte Gewichtsmenge Zinkstaub in möglichst kleinen Portionen eingetragen, sodass die Temperatur 25° nicht übersteigt; am besten hält man die Flüssigkeit auf 15—20° und giebt gegen Ende der Operation zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkacetats etwas Wasser hinzu. Nachdem die Reduktion beendigt, filtriert man den unveränderten Zinkstaub ab, wäscht mit wenig Alkohol nach und verdünnt das Filtrat mit etwa dem anderthalbfachen Volumen Wasser. Dabei fällt ein gelbes bis braungelbes Öl aus, welches sofort

abfiltriert wird. Schon während des Abfiltrierens scheidet sich im Filtrat die Amidobase in schneeweissen Blättchen aus; zur vollständigen Abscheidung der Base stumpft man jetzt die Säure ab, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert. Das Produkt wird aus möglichst wenig 90%igem Alkohol umkrystallisiert und so vollkommen rein in glasglänzenden, wasserhellen Nadeln erhalten, die bei 86—87° schmelzen. — Das zunächst ausgeschiedene braungelbe Öl erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch und erwies sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als das bei 83—84° schmelzende Phenylindazol. — Das o-Amidobenzylanilin löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin. Löst man die Base in möglichst wenig verdünnter (15%iger) Salzsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit das Chlorhydrat in wasserhellen, derben Krystallen aus. Dieselben lösen sich vollkommen klar in Wasser, weshalb das Amidobenzylanilin leicht vom Phenylindazol, dessen Chlorhydrat mit Wasser dissoziiert, getrennt werden kann.

Kondensation mit Benzaldehyd.

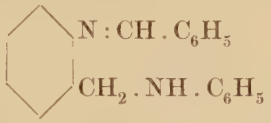
Man erwärmt die Base mit einem geringen Überschuss an Benzaldehyd eine Stunde auf dem Wasserbade, löst das dickflüssige gelbe Öl in wenig Alkohol und lässt erkalten. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Kondensationsprodukt in derben, spiessigen Krystallen aus, die zur völligen Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden und nun bei 107—108° schmelzen. Sie sind mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Giebt man zur ätherischen Lösung alkoholische Salzsäure, so scheidet sich ein Salz aus, das sich bei der Untersuchung als Amidobenzylanilindichlorhydrat erwies; der neue Körper hat sich demgemäss unter dem Einfluss der Salzsäure in Base und Aldehyd gespalten; in gleicher Weise wirkt verdünnte Schwefelsäure und zwar ebenfalls bereits in der Kälte. Der Analyse

zufolge hat sich ein Molekül der Base mit einem Molekül Aldehyd unter Austritt von Wasser vereinigt:

0,158 gr Substanz ergaben 0,4842 gr CO_2 und 0,0904 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2$:		Gefunden:
C	83,91	83,57 %
H	6,30	6,54 %.

Charakterisierte schon die leichte Spaltbarkeit das Kondensationsprodukt als eine Benzylidenverbindung, so wurde aus dem Verhalten bei der Reduktion der sichere Beweis erbracht, dass der neue Körper



Benzylidenamidobenzylanilin ist.

Reduktion des Benzylidenamidobenzylanilin.

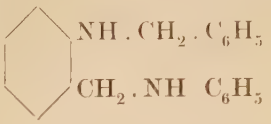
Das Kondensationsprodukt wurde mit wenig Alkohol aufgenommen und langsam die vierfache Gewichtsmenge metallisches Natrium eingetragen. Die vorher gelbe Flüssigkeit wird dabei farblos. Nachdem das ausgeschiedene Natriumalkoholat durch Zusatz von Wasser zersetzt, bleibt ein gelbes Öl ungelöst zurück, das nach kurzer Zeit in der Kälte erstarrt; es erwies sich leicht löslich in Benzol und Äther, etwas weniger in Ligroin und Alkohol. Aus letzterem krystallisiert der neue Körper in glänzenden, weissen Blättchen aus, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Dieselben erweichen bei 84° und sind bei 88° ganz geschmolzen.

0,1795 gr Substanz ergaben 0,5475 gr CO_2 und 0,1125 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C	83,33	83,19 %
H	6,94	6,96 %.

Bei der Reduktion sind zwei Atome Wasserstoff in die Benzylidenverbindung eingetreten und die Doppelbindung

zwischen der Amidogruppe und dem Aldehydrest in einfache übergegangen. Die neue Verbindung ist



Benzyl-o-amidobenzylanilin, demnach ein symmetrisch disubstituiertes o-Amidobenzylamin.

Benzyl-o-amidobenzylanilindichlorhydrat

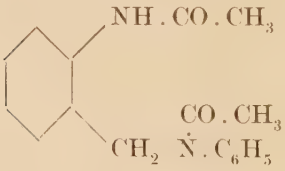
$C_{20}H_{20}N_2 . (HCl)_2$.

Aus der salzsauren, alkoholischen Lösung der Base scheidet sich das Chlorhydrat bei vorsichtigem Zusatz von Äther gleich in weissen, glänzenden Nadeln aus; dieselben sind sehr leicht löslich in Alkohol, in neutraler wässeriger Lösung werden sie dissoziiert. Beim Erhitzen färbt sich das Salz gegen 135° rötlich, wird gegen 160° wieder farblos und schmilzt unscharf gegen 170° unter Aufschäumen.

0,2455 gr Substanz lieferten 0,1945 gr AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2 . (HCl)_2$:		Gefunden:
Cl	19,66	19,60 %

Diacetyl-o-amidobenzylanilin



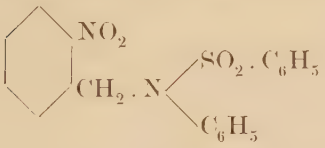
o-Amidobenzylanilin löst sich in Essigsäureanhydrid unter lebhafter Wärmeentwickelung; die Flüssigkeit wurde mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt und darauf zur Zerstörung des Anhydrids mit Wasser aufgekocht. Aus dieser Lösung erhält man beim Erkalten die Acetylverbindung teils in glasglänzenden Nadeln, teils als krystallinisch erstarrendes Öl.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert und auf diese Weise in wasserhellen vierseitigen Täfelchen wiedergewonnen. Dieselben lösen sich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Ligroin und siedendem Wasser. Schmelzpunkt 124°. — Der Körper ist identisch mit dem von C. Paal und Fr. Krecke [1]) beschriebenen Acetamidobenzylacetanilid; da die Analysen vollständig übereinstimmen, so ist die geringe Schmelzpunktsdifferenz (Paal und Krecke fanden den Schmelzpunkt bei 121°) vielleicht auf eine geringe Verunreinigung des von genannten Forschern untersuchten Präparates zurückzuführen.

I. 0,102 gr Substanz ergaben 0,2715 gr CO_2 und 0,0615 gr H_2O.
II. 0,145 gr Substanz ergaben 12,7 ccm N bei 739 mm B und 19° T.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	72,34	72,55	— %
H	6,38	6,69	— %
N	9,9	—	9,8 %.

o-Nitrobenzylanilidophenylsulfon



10 gr o-Nitrobenzylanilin (2 Mol.) wurden mit 4 gr Benzolsulfonchlorid (1 Mol.) in einer Schale eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion tritt nach kurzer Zeit ein und die Schmelze erstarrt zu einer festen Krystallmasse; dieselbe wurde mit etwas Alkohol fein verrieben und mit Natronlauge versetzt, um das nebenher gebildete salzsaure Nitrobenzylanilin in die Base überzuführen; letztere konnte dann durch Waschen mit Äther leicht entfernt werden. Man

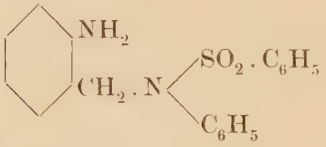
1) Berichte XXIV, 3053.

erhält auf diese Weise das Reaktionsprodukt als weisse Krystallmasse, die sich sehr schwer in Äther und Benzol, etwas leichter in siedendem Alkohol löst und daraus in wasserhellen Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 143°. Der neue Körper wird am leichtesten von Chloroform und Eisessig aufgenommen; er verhält sich indifferent gegen Säuren und Alkalien.

I. 0,206 gr Substanz lieferten 0,471 gr CO_2 und 0,085 gr H_2O,
II. 0,184 gr Substanz lieferten 12,2 ccm N bei 742 mm B und 16° T.
III. 0,2795 gr Substanz lieferten 0,188 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_4S$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	61,95	62,33	—	— %
H	4,35	4,58	—	— %
N	7,61	–	7,54	– %
S	8,70	—	—	9,22 %.

o-Amidobenzylanilidophenylsulfon.



Durch Eisessig und Zinkstaub wird das Nitrobenzylanilidophenylsulfon kaum verändert. Als geeignet zur Reduktion erwies sich Zinkschnitzel und Salzsäure. 10 gr Nitroverbindung wurden in etwa 200 ccm Alkohol gelöst, diese Lösung in einem Kolben mit der dreifachen Gewichtsmenge Zinkschnitzel auf dem Wasserbade schwach erwärmt und im Verlaufe von 3 Stunden 50 ccm konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Reduktionsflüssigkeit alsdann noch eine Stunde auf dem Wasserbade gestanden, filtriert man vom unveränderten Zink ab und fügt zum Filtrat Wasser bis zur beginnenden Trübung. Das Reduktionsprodukt fällt dann als weisser, krystallinischer Niederschlag aus; aus Alkohol erhält man es in weichen, verfilzten Nadeln, die bei 139—140°

schmelzen; dieselben sind leicht löslich in Äther, heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

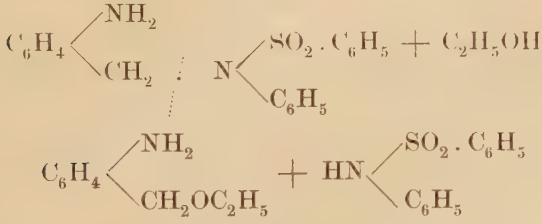
Die neue Base bildet mit Mineralsäuren Salze, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind; durch Wasser werden sie zerlegt. —

I. 0,1785 gr Substanz lieferten 0,444 gr CO_2 und 0,090 gr H_2O,
II. 0,171 gr Substanz lieferten 12,7 ccm N bei 749 mm B und 19° T.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2SO_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	67,45	67,83	%
H	5,33	5,60	— %
N	8,28	—	8,41 %.

Das Amidobenzylanilidophenylsulfon giebt beim Erhitzen auf 170—180° Wasser ab, jedoch gelang es nicht, aus der zurückbleibenden durchsichtigen, colophoniumartigen Masse, die nur mit Eisessig in Lösung gebracht werden konnte, ein krystallinisches Produkt zu isolieren; ebenso erfolglos waren die Versuche, mittels Phosphorpentoxyd und endlich Phosphorpentachlorid eine Anhydroverbindung zu gewinnen. Aus der Schmelze mit Phosphorpentachlorid wurden nur geringe Mengen der nachfolgend beschriebenen Verbindung erhalten.

Erhitzt man die oben beschriebene Amidoverbindung mit alkoholischer Salzsäure im Rohre auf 130°, so wird sie im Sinne folgender Gleichung gespalten.



Aus dem Rohrinhalt wird auf Zusatz von Wasser ein schwach braun gefärbtes, krystallinisches Produkt abgeschieden Dasselbe wurde in Äther gelöst und die Lösung mit Tierkohle

entfärbt; beim Verdunsten blieb ein farbloses, bald erstarrendes Öl zurück. Das Produkt konnte aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 112°. Der Körper erwies sich identisch mit Benzolsulfanilid $C_6H_5.NH.SO_2C_6H_5$, wie u. a. auch aus den folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0,1997 gr Substanz gaben 0,456 gr CO_2 und 0,0895 gr H_2O,
II. 0,1295 gr Substanz gaben 7 ccm N bei 750 mm B und 17° T.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NSO_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	61,80	62,27	— %
H	4,72	4,98	— %
N	6,01	—	6,19 %.

Aus dem wässerigen, salzsauren Filtrat erhält man auf Zusatz von Alkali einen schwach grau gefärbten Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde, nach obiger Formelgleichung aber den Äthyläther des o-Amidobenzylalkohols enthalten dürfte.

V.

o-Amidobenzylparatoluidin

wurde bereits von Söderbaum und Widmann l. c. beschrieben.

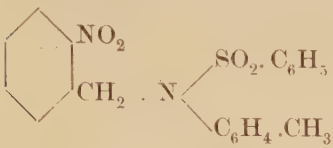
o-Amidobenzylparatoluidindichlorhydrat.

$C_{14}H_{17}N_2.(HCl)_2$.

Löst man die Base, deren Schmelzpunkt in reinem Zustand bei 84—85° liegt, in etwa der sechsfachen Gewichtsmenge 10%iger Salzsäure — nötigenfalls unter gelindem Erwärmen — so krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator über Schwefelsäure das Chlorhydrat in centimeterlangen, dicken Säulen aus, die nach einer gütigen, vorläufigen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Öbbeke höchst wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Das Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser und enthält der Analyse gemäss zwei Moleküle Salzsäure.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N_2(HCl)_2$:		Gefunden:
Cl	24,80	24,46 %.

o-Nitrobenzyl-p-toluidophenylsulfon.

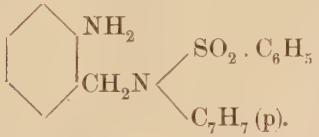


Diese Verbindung wurde genau in derselben Weise, wie das entsprechende Anilidoderivat gewonnen. Um das unveränderte Nitrobenzyltoluidin, das als Chlorhydrat in der Schmelze enthalten, von dem Sulfon zu trennen, kann man auch in der Weise verfahren, dass man die ganze Schmelze in Alkohol löst und etwas NH_3 zufügt. Das in Alkohol leicht lösliche Nitrobenzyltoluidin bleibt dann in Lösung, während der schwer lösliche, neue Körper beim Erkalten auskrystallisiert; derselbe wird durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen rein in schwach gelb gefärbten, derben Krystallen erhalten, die scharf bei 124° schmelzen; sie lösen sich leicht in heissem Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und besonders in Chloroform, schwer dagegen in Äther und sind unlöslich in Wasser und Ligroin.

I. 0,1688 gr Substanz gaben 0,3897 gr CO_2 u. 0,0765 H_2O,
II. 0,2507 gr Substanz gaben 0,161 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_4S$:		Gefunden:	
		I	II
C	62,82	62,91	— %
H	4,71	5,03	— %
S	8,38	—	8,81 %.

o-Amidobenzyl-p-toluidophenylsulfon.



Die Reduktion, welche übrigens leichter wie bei der Anilidoverbindung vor sich geht, wurde in derselben Weise wie bei

dieser ausgeführt. Die Base krystallisiert aus Alkohol in prächtig glänzenden, weissen Nadeln, die von den meisten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Schmelzpunkt 132°.

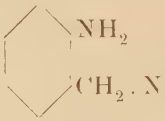
0,1755 gr Substanz ergab 0,4391 CO_2 und 0,098 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_2S$:		Gefunden:
C	68,18	68,27 %
H	5,68	6,20 %.

Auch dieses Sulfon konnte nicht in ein inneres Anhydrid übergeführt werden.

VI.

o-Amidobenzylparachloranilin.



C. Paal und W. Krückeberg haben bereits das o-Nitrobenzyl-p-chloranilin gelegentlich ihrer synthetischen Arbeiten über Chinazolinderivate näher beschrieben[1]). Die Nitroverbindung wurde nach der l. c. gegebenen Vorschrift dargestellt und einige Salze derselben untersucht.

o-Nitrobenzyl-p-chloranilinchlorhydrat.

$C_{13}H_{11}N_2O_2Cl \,.\, HCl$.

Die heisse alkoholische Lösung der Base wird mit Salzsäure im Überschuss versetzt; bereits in der Wärme scheidet sich das Chlorhydrat als weisse Krystallmasse aus. Ist die alkoholische Lösung nicht zu konzentriert, so erhält man farblose, durchsichtige, lange Prismen, die an der Luft, mehr noch bei schwachem Erwärmen, sich oberflächlich gelb färben, indem sie Salzsäure abgeben und teilweise die Nitrobase zurückgebildet wird. Das Salz dissoziiert in wässeriger Lösung. Schmelzpunkt 170—172°.

0,294 gr Substanz gaben 0,1385 AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl \,.\, HCl$:		Gefunden:
HCl	12,21	11,97 %.

1) Inaugural-Dissertation von W. Krückeberg, Erlangen 1891.

o-Nitrobenzyl-p-chloranilinsulfat.

$C_{13}H_{11}N_2O_2Cl \cdot H_2SO_4$.

Setzt man zur alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzyl-p-chloranilin verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) in geringem Überschuss, so scheidet sich das Salz nach kurzer Zeit in feinen Nadeln ab, die am besten aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Glänzende, schneeweisse Nadeln, die sich am leichtesten in heissem Eisessig lösen.

0,1316 gr Substanz gaben 0,1158 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{13}H_{11}N_2O_2Cl)_2 H_2SO_4$:		Gefunden:
H_2SO_4	15,73	15,40 %

o-Amidobenzylparachloranilin.

Bei der in derselben Weise wie beim Nitrobenzylanilin geleiteten Reduktion des Nitrobenzylchloranilins bildet sich Chlorphenylindazol in verhältnismässig geringer Menge als Nebenprodukt. Nach wiederholten Versuchen stellte sich heraus, dass es genügt, ein gleiches Volumen Wasser zur Reduktionsflüssigkeit zu geben, um sämtliches Indazol auszufällen; es empfiehlt sich, dasselbe mit Hilfe der Saugpumpe so schnell wie möglich abzufiltrieren, da nach einiger Zeit auch ein Teil der neuen Amidobase sich abscheidet; die letztere gewinnt man aus dem Filtrat in der früher angegebenen Weise durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge als flockigen, weissen Niederschlag.

Das o-Amidobenzyl-p-chloranilin krystallisiert aus mässig verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 89—90° liegt; es wird von den meisten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und bildet mit Mineralsäuren beständige Salze.

I. 0,1603 gr Substanz gaben 0,393 CO_2 und 0,0853 gr H_2O,

II. 0,1886 gr Substanz gaben 21 ccm N bei 737 mm B und 22° T.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:	
		I	II
C	67,09	66,6	— %
H	5,59	5,88	— %
N	12,04	—	12,22 %.

o-Amidobenzyl-p-chloranilinchlorhydrat

$C_{13}H_{13}N_2Cl \,.\, HCl$.

Zur Darstellung dieses Chlorhydrats erwies sich folgendes Verfahren als zweckmässig: Man löst die Base unter schwachem Erwärmen in etwas mehr als der für 1 Molekül berechneten Menge einer 10 %igen Salzsäure; es erfolgt dann in der Kälte die Ausscheidung des Salzes, jedoch bleibt stets ein Teil desselben in Lösung. Sowohl beim Abdampfen der wässrigen Lösung wie beim Verdunsten in Exsiccator über Schwefelsäure tritt teilweise Zersetzung ein unter Abscheidung eines braunen Öles. —

0,3054 gr Substanz gaben 0,162 gr AgCl

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl \,.\, HCl$:		Gefunden:
HCl	13,58	13,49 %.

Erwärmt man dagegen die Base mit der eben zur Lösung erforderlichen Menge einer 20 %igen Salzsäure, so scheidet sich beim schnellen Erkalten der Lösung ein Salz aus, welches 2 Molekül Salzsäure enthält.

0,2543 gr Salz gaben 0,2367 gr AgCl

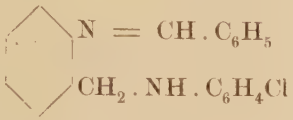
Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl \,.\, (HCl)_2$:		Gefunden:
HCl	23,89	23,67 %.

Beim Erhitzen auf 50—60° verliert dieses Dichlorhydrat ein Molekül der Säure.

Kondensation mit Benzaldehyd.

Kocht man eine konzentrierte Lösung von Amidobenzylchloranilin in absolutem Alkohol mit einem geringen Überschuss an Benzaldehyd kurze Zeit am Rückflusskühler, so scheiden sich schon in der Wärme Krystalle in Form von langen, gelblich weissen Nadeln aus; dieselben wurden durch Waschen mit kaltem Alkohol, in dem sie schwer löslich, von dem anhaftenden Benzaldehyd gereinigt. Der Körper krystallisiert aus Ligroin in weissen, sternförmig gruppierten Nadeln, die bei 115—116° schmelzen; er ist leicht löslich in heissem

Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf; nach Analogie der Kondensation von Benzaldehyd mit Amidobenzylanilin ist die vorliegende Verbindung

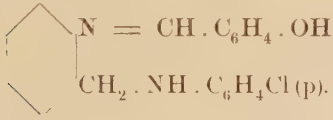


Benzyliden-o-amidobenzyl-p-chloranilin.

I. 0,1435 gr Substanz ergaben 0,3925 CO_2 u. 0,071 H_2O.
II. 0,2723 gr Substanz ergaben 21 ccm N bei 734 mm B u. 12° T.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2Cl$:		Gefunden:		
		I	II	
C	74,88	74,60	—	%
H	5,30	5,41	—	%
N	8,73	—	8,83	%.

Kondensation mit Salicylaldehyd.



Berechnete Mengen Base und Aldehyd wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fiel das Kondensationsprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute aus. Es wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in sternförmig gruppierten, goldgelben Prismen aus. Der Schmelzpunkt des einen Produktes liegt bei 124°. Durch Säuren wird es in Base und Aldehyd gespalten.

I. 0,140 gr Substanz ergaben 0,365 CO_2 und 0,0667 H_2O,
II. 0,1928 gr Substanz ergaben 14,5 ccm N bei 739 mm B u. 20° T.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2OCl$:		Gefunden: I	II
C	71,32	71,10	— %
H	5,05	5,29	— %
N	8,32	—	8,36 %

Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd.

$N = CH . C_6H_4 . NO_2$ (m)

$CH_2 . NH . C_6H_4Cl$ (p).

Bei der Einwirkung dieses Aldehyds auf das Amidobenzylchloranilin bildet sich stets neben dem krystallinisch ausfallenden Kondensationsprodukt eine geringe Menge Harz. Der krystallinische Körper wurde aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert und dessen Schmelzpunkt darauf bei 86° gefunden. Diese Benzylidenverbindung ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leichter in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin.

I. 0,1511 gr Substanz lieferten 0,3623 CO_2 und 0,063 HO_2,
II. 0,146 gr Substanz lieferten 15 ccm N bei 745 mm B u. 22° T.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3O_2Cl$:		Gefunden: I	II
C	65,66	65,39	— %
H	4,37	4,61	— %
N	11,49	—	11,75 %

Acetyl-o-amidobenzyl-p-chloranilin.

$NH . CO . CH_3$

$CH_2 . NH . C_6H_4Cl$ (p)

Wird die Base 2—3 Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht und die Flüssigkeit alsdann in verdünnte Sodalösung gegossen, so scheidet sich ein bräunliches

Öl aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Das Produkt krystallisiert aus Alkohol in wasserhellen, langen Prismen; es löst sich leicht in heissem Benzol, ferner in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 188°. Die Analyse ergab Zahlen, welche für eine Monoacetylverbindung sprechen.

I. 0,1645 gr Substanz lieferten 0,3945 gr CO_2 und 0.0838 gr H_2O,
II. 0,2447 gr Substanz lieferten 22 ccm N bei 743 mm B u. 14° T.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2OCl$:		Gefunden:	
		I	II
C	65,57	65,34	— %
H	5,46	5,66	— %
N	10,2	—	10,33 %

VI.

o-Amidobenzylparabromanilin.

Die Angaben[1]), welche bisher über diese Base vorliegen, konnten nur zum Teil bestätigt werden. Verfährt man bei der Reduktion des zuerst von C. Paal und Fr. Koch dargestellten Nitrobenzyl-p-bromanilins genau in der bei dem entsprechenden Chlorderivat angegebenen Weise, so erhält man nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 104° liegt. In der zitierten Abhandlung wird der Schmelzpunkt irrtümlich zu 166° angegeben; die Lösungsverhältnisse stimmen mit den dort verzeichneten überein.

o-Amidobenzyl-p-bromanilindichlorhydrat.

$C_{13}H_{13}N_2Br . (HCl)_2$.

Bei der Darstellung des Salzes ist einige Vorsicht notwendig, da beim Erhitzen mit Salzsäure teilweise Zersetzung

1) Friedr. Koch, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1891.

erfolgt. Die fein pulverisierte Base wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure übergossen, die Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, kräftig durchgeschüttelt und etwa ungelöst bleibende Anteile möglichst schnell abfiltriert. Nach ganz kurzer Zeit krystallisierte dann im Filtrat das Chlorhydrat in weissen, glänzenden Blättchen aus. Der niedrige Schmelzpunkt des Salzes (93—94°) lässt darauf schliessen, dass dasselbe bei dieser Temperatur bereits teilweise in Base und Säure zerlegt wird. Wird die konzentrierte wässerige Lösung des Salzes stark verdünnt, so tritt durch teilweise Dissoziation schwache Trübung ein.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Br.(HCl)_2$:		Gefunden:
HCl	20,86	20,47 %.

o-Amidobenzyl-p-bromanilinoxalat.

$C_{13}H_{13}N_2Br.C_2H_2O_4$.

Beim Versetzen einer heiss konzentrierten alkoholischen Lösung der Base mit der für 1 Molekül berechneten Menge Oxalsäure scheidet sich das Oxalat in mikrokrystallinischer Form aus. In Alkohol ist das Salz ziemlich leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Wasser, beim Kochen wird es zerlegt. Es erweicht gegen 112° und ist bei 127° vollständig geschmolzen.

0,2245 gr Substanz gaben 16,2 ccm N bei 737 mm B u. 20° T.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Br.C_2H_2O_4$:		Gefunden:
N	7,63	8,00 %.

Kondensation mit Benzaldehyd.

$N = CH.C_6H_5$

$CH_2.NH.C_6H_4Br(p)$,

Benzyliden-o-amidobenzyl-p-bromanilin.

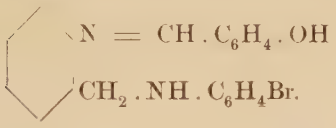
Schon während des Erwärmens der konzentrierten alkoholischen Lösung der beiden Komponenten beginnt die Ausscheidung von schönen, weissen, sternförmig gruppierten Nadeln;

dieselben wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zeigten alsdann den Schmelzpunkt 122°. Die Krystalle sind in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich, weniger in Äther, schwer in Alkohol, Benzol und Ligroin. Durch Säuren wird die Verbindung wieder in Base und Aldehyd gespalten.

I. 0,1795 gr Substanz gaben 0,4315 CO_2 und 0,076 gr H_2O,
II. 0,2165 gr Substanz gaben 14,6 ccm N bei 740 mm B u. 16° T.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2Br$:		Gefunden:	
		I	II
C	65,75	65,57	— %
H	4,65	4,71	— %
N	7,67	—	7,65 %

Kondensation mit Salicylaldehyd.



Die Einwirkung des Aldehyds vollzieht sich nach kurzem Erwärmen. Die alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, gelbe Prismen, deren Schmelzpunkt bei 143—144° liegt. Sie sind leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen die Verbindung in ihre Komponenten.

I. 0,211 gr Substanz gaben 0,487 gr CO_2 und 0,085 gr H_2O,
II. 0,218 gr Substanz gaben 14,8 ccm N bei 740 mm B u. 24° T.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2OBr$:		Gefunden:	
		I	II
C	62,99	62,93	— %
H	4,46	4,47	— %
N	7,34	—	7,40 %

Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd.

Bei der Einwirkung dieses Aldehyds auf die Base konnte die Bildung einer geringen Menge eines harzigen Nebenproduktes nicht vermieden werden. Die bei der Reaktion entstandenen braunen Krystalle wurden von dem anhaftenden Harz mechanisch getrennt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Mit Ausnahme von Eisessig und Benzol ist die neue Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Schmelzpunkt 144°.

I. 0,163 gr Substanz gaben 0,3495 CO_2 und 0,0582 H_2O,
II. 0,1632 gr Substanz gaben 15,8 ccm N bei 738 mm B u. 20° T.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3O_2Br$:		Gefunden: I	II
C	58,43	58,47	— %
H	3,92	3,96	— %
N	10,47	—	10,75 %.

Acetyl-o-amidobenzyl-p-bromanilin.

Die Base wurde mit einem Überschuss an Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wurde sodann langsam in Sodalösung gegossen, wobei die Acetylverbindung in weissen Flocken ausfiel; aus Alkohol erhält man dieselbe in wasserhellen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 138° liegt. Sie werden von Alkohol, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen, sehr wenig von Äther und Ligroin.

I. 0,186 gr Substanz gaben 0,387 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O,
II. 0,229 gr Substanz gaben 15,5 ccm N bei 737 mm B u. 16° T.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2OBr$:		Gefunden: I	II
C	56,43	56,73	— %
H	4,70	4,86	— %
N	8,77	—	8,63 %.

VIII.

o-Amidobenzyl-p-phenetidin.

Die Reduktion des, nach den Angaben von S. Küttner[1]) dargestellten o-Nitrobenzyl-p-phenetidin wurde in der früher angegebenen Weise vorgenommen. Die neue Base bildet weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche bei 78° schmelzen und sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht lösen; zum Umkrystallisieren verwendet man am besten mässig verdünnten Alkohol.

I. 0,1655 gr Substanz gaben 0,450 gr CO_2 und 0,112 H_2O,

II. 0,1735 gr Substanz gaben 18,3 ccm N bei 741 mm B und 21° T.

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O$:		Gefunden: I	II
C	74,38	74,16	— %
H	7,44	7,52	— %
N	11,57	—	11,70 %.

o-Amidobenzyl-p-phenetidinchlorhydrat.

Trotzdem die Darstellung dieses Salzes in der verschiedensten Weise versucht wurde, gelang es nicht, dasselbe in krystallinischer Form zu gewinnen; stets resultierte ein braunes, öliges Produkt. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas fällt das Salz zwar in weissen Flocken aus, zerfliesst

1) S. Küttner, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1891.

aber sofort beim Abfiltrieren. Das braune Öl löst sich in Wasser leicht und vollkommen klar.

o-Amidobenzyl-p-phenetidinsulfat.

$C_{15}H_{18}N_2O \cdot H_2SO_4$.

Die Amidobase wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Es findet sofort die Ausscheidung des schwefelsauren Salzes statt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Krystallen gewonnen wird; der Schmelzpunkt liegt bei 100°. Das Salz löst sich klar in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.

0,1575 gr Salz gaben 0,107 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O \cdot H_2SO_4$:		Gefunden:
H_2SO_4	28,82	28,60 %

o-Amidobenzyl-p-phenetidinoxalat.

$(C_{15}H_{18}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4$.

Dasselbe scheidet sich aus der konzentrierten alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Oxalsäure in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die bei 132° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol und sind unlöslich in Wasser.

0,1685 gr Substanz gaben 0,4115 gr CO_2 und 0,1065 gr H_2O.

Berechnet für $(C_{15}H_{18}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4$:		Gefunden:
C	66,89	66,60 %
H	6,62	7,02 %.

Kondensation mit Benzaldehyd.

$N = CH \cdot C_6H_5$

$CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$.

Benzyliden-o-amidobenzyl-p-phenetidin.

Die Base wurde mit der molekularen Menge Benzaldehyd eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und darauf das

dickflüssige Öl in wenig Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit schieden sich warzenförmige Gebilde aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Auf diese Weise gewinnt man den neuen Körper in derben Krystallen, die bei 137° schmelzen. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen die Verbindung wieder in Base und Aldehyd.

0,196 gr Substanz gaben 14,8 ccm N bei 733 mm B und 15° T.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2O$:	Gefunden:
N 8,48	8,52 %

Kondensation mit Salicylaldehyd.

$$N = CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

$$CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5.$$

Die Reaktion verläuft unter den oben angegebenen Bedingungen vollkommen glatt. Das Kondensationsprodukt bildet zu Büscheln vereinigte, gelblich weisse Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 94° gefunden wurde. Es ist gleich der vorhin beschriebenen Benzylidenverbindung fast unlöslich in Äther und Ligroin, leichter löslich in Alkohol, Benzol, Essigäther und Chloroform.

0,1905 gr Substanz gaben 13,5 ccm N bei 745 mm B und 16° T.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden:
N 8,09	8,10 %

IX.

o-Amidobenzyl-p-anisidin.

$$NH_2$$

$$CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3.$$

Bei der Reduktion des o-Nitrobenzyl-p-anisidins, welches nach den Angaben von S. Küttner l. c. aus o-Nitrobenzylchlorid und p-Anisidin in guter Ausbeute gewonnen wurde, bildet sich gleichfalls als Nebenprodukt das entsprechende p-Anisylindazol (weisse, perlmutterglänzende, bei 133° schmelzende Blättchen)

Es sei zugleich erwähnt, dass bei der Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf p-Anisidin nebenher in geringer Menge Dinitrodibenzyl-p-anisidin entsteht; zur Entfernung des letzteren löst man das Rohprodukt in Alkohol und versetzt es mit Salzsäure; es fällt dann nach kurzer Zeit das salzsaure Nitrobenzylanisidin aus, während die Dibenzylverbindung zum grössten Teil in Lösung bleibt; zur vollständigen Reinigung wäscht man das Salz dann noch mit Benzol. —

Das o-Amidobenzyl-p-anisidin bildet, aus Alkohol krystallisiert, gelblich weisse, glänzende Krystallschuppen, die bei 82° schmelzen; die Base wird von den meisten Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen.

I. 0,2721 gr Substanz gaben 0,7332 gr CO_2 und 0,1729 gr H_2O,
II. 0,1945 gr Substanz gaben 21 ccm N bei 747 mm und 16°.

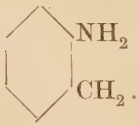
Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$:		Gefunden: I	II
C	73,86	73,49	— %
H	7,02	7,09	— %
N	12,28	—	12,37 %

o-Amidobenzyl-p-anisidinchlorhydrat.

Der Darstellung des o-Amidobenzyl-p-anisidinchlorhydrat stellten sich dieselben Schwierigkeiten, wie beim Phenetylderivat entgegen, da das Salz ebenso hygroskopisch ist; es zerfliesst in kürzester Zeit an der Luft zu einem braunen Öl und musste desshalb von einer Analyse Abstand genommen werden.

X.

o-Amidobenzyl-α-naphtylamin.



Bei der Reduktion des o-Nitrobenzyl-α-naphtylamins, welches vor einiger Zeit schon von C. Stolberg[1]) dargestellt

1) C. Stolberg, Inaugural-Dissertation, Erlangen.

worden, empfiehlt es sich, bei einer Temperatur von 10—15° zu arbeiten. Im Übrigen verfährt man nach der früher angegebenen Vorschrift und erhält so die Base beim Verdünnen der essigsauren Lösung mit Wasser gleich in fast weissen Blättchen, die sich für die später dargelegten, synthetischen Versuche genügend rein erwiesen. Für die Analyse wurde ein Teil aus Alkohol umkrystallisiert. Die Base stellt dann fast weisse, etwas ins rötliche spielende, glänzende Blättchen dar, die bei 134° schmelzen; sie sind leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und schwer löslich in Äther und Ligroin. Die Lösungen zeigen blaurote Fluoreszens. Die Ausbeute an reiner Base beträgt 60—70 % der angewandten Nitroverbindung.

I. 0,1940 gr Substanz gaben 0,5846 gr CO_2 und 0,115 gr H_2O,
II. 0,1621 gr Substanz gaben 16,0 ccm N bei 739 mm B und 13° T.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	82,26	82,17	— %
H	6,45	6,57	— %
N	11,29	—	11,33 %.

o-Amidobenzyl-*α*-naphtylamindichlorhydrat.

$C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$.

Die Darstellung des Salzes bereitete wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften einige Schwierigkeit. Es wurde nach mehreren Versuchen endlich krystallinisch erhalten, indem man die Base in Alkohol-Äther (1 Teil absolutem Alkohol und 10 Teile Äther) löste und über diese Lösung trockenes Salzsäuregas streichen liess, bis die Flüssigkeit schwach saure Reaktion angenommen. Das anfänglich als weisse, flockige Masse ausgeschiedene Salz wird nach einiger Zeit beim Schütteln der Flüssigkeit krystallinisch; es wurde jetzt schnell abgesaugt, mit Äther gewaschen, bis derselbe nicht mehr sauer reagierte und nun zur Analyse im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. An der Luft zerfliesst das Salz nach ganz kurzer

Zeit; es wird von Alkohol leicht aufgenommen, während es in Wasser dissoziiert. Der Analyse zufolge liegt ein Dichlorhydrat vor:

0,2125 gr Salz gaben 0,1922 AgCl.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2 \cdot (HCl)_2$:		Gefunden:
Cl	22,12	22,35 %

o-Amidobenzyl-α-naphtylaminbisulfat.

$C_{17}H_{16}N_2(H_2SO_4)_2$.

Das schwefelsaure Salz ist weniger hygroskopisch wie das salzsaure. Man erhält es in weissen, zu Warzen vereinigten Nadeln, wenn man die Base mit wenig Alkohol verrührt, verdünnte Schwefelsäure bis zur Lösung hinzufügt und nun die Lösung in evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure zum Teil verdunsten lässt. Bei längerem Verweilen an der Luft zerfliesst das Salz; es löst sich in Alkohol, in Wasser dissoziiert es ebenfalls. Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält zwei Moleküle Säure.

I. 0,315 gr Salz gaben 0,3275 gr $BaSO_4$.
II. 0,290 gr Salz gaben 0,3033 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2 \cdot (H_2SO_4)_2$:		Gefunden:	
		I	II
H_2SO_4	43,94	43,71	43,96 %

Kondensation mit Benzaldehyd.

$N = CH \cdot C_6H_5$

$CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Benzyliden-o-amidobenzyl-α-naphtylamin.

Der Aldehyd wirkt auf die Base nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ausscheidung von Wasser ein. Aus der alkoholischen Lösung der Reaktionsmasse erhält man durch geringe Mengen Harz verunreinigte Krystalle, die sich aus einer Lösung in Benzol-Ligroin vollkommen rein in weissen Nadeln

abscheiden. Letztere lösen sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. Schmelzpunkt 107°. — Dieses, wie die im Folgenden beschriebenen Kondensationsprodukte des o-Nitrobenzyl-α- und -β-naphtylamins mit Aldehyden, welche alle in derselben Weise durch kurzes Erwärmen der Komponenten auf 100° gewonnen wurden, werden durch verdünnte Mineralsäuren gespalten. —

0,1895 gr Substanz ergaben 0,5948 gr CO_2 und 0,1023 Wasser.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C	85,71	85,60 %
H	5,95	5,99 %.

Kondensation mit Salicylaldehyd.

Aus Alkohol in schwach gelb gefärbten, glänzenden Nadeln, die bei 162° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin

0,2299 gr Substanz gaben 16,5 ccm N bei 735 mm B und 17° T.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O$:		Gefunden:
N	7,95	8,05 %.

XI.

o-Amidobenzyl-β-naphtylamin.

Zur Darstellung des

o-Nitrobenzyl-β-naphtylamin

wurde o-Nitrobenzylchlorid mit dem Doppelten der berechneten Menge β-Naphtylamin in möglichst wenig Alkohol gelöst und

ca. 5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit begann die Reaktion einzutreten, indem sich neben salzsaurem β-Naphtylamins Krystalle des Reaktionsproduktes ausschieden. Nach der angegebenen Zeit ist sämtliches o-Nitrobenzylchlorid umgewandelt; die ganze Masse wurde nun mit einer reichlichen Menge lauwarmen Wassers zur Lösung des salzsauren β-Naphtylamin tüchtig durchgeschüttelt, die ungelöst bleibenden Krystalle abfiltriert, wiederholt mit warmem Wasser nachgewaschen und aus gleichen Teilen absolutem Alkohol und Eisessig umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man das Nitrobenzyl-β-naphtylamin in prächtigen, glänzenden, roten Blättchen, die bei 162° schmelzen; sie werden mit Ausnahme von Chloroform von den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer aufgenommen.

I. 0,1897 gr Substanz gaben 0,5103 gr CO_2 und 0,0892 gr H_2O,
II. 0,227 gr Substanz gaben 20,5 ccm N bei 739 mm B und 18° T.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	73,38	73,32	— %
H	5,03	5,22	— %
N	10,07	—	10,13 %.

o-Nitrobenzyl-β-naphtylaminchlorhydrat.

$C_{17}H_{14}N_2O_2 . HCl$.

Man setzt zur konzentrierten alkoholischen Lösung der Base Salzsäure, die rote Farbe schlägt dabei in Gelb um und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von weissen Nadeln; das Salz löst sich schwer in Alkohol, etwas leichter in Eisessig und wird, wie das Chlorhydrat der entsprechenden α-Verbindung, durch Wasser vollständig zerlegt.

0,352 gr Substanz gaben 0,155 gr AgCl.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2 . HCl$:		Gefunden:
Cl	11,28	10,88 %.

o-Amidobenzyl-β-naphtylamin.

Die Reduktion des o-Nitrobenzyl-β-naphtylamins verläuft vollkommen glatt ohne Bildung eines Nebenproduktes. Das Reduktionsprodukt ist um so reiner, je langsamer man den Zinkstaub einträgt, wobei die Temperatur 10° nicht viel übersteigen darf. Durch Zusatz von etwa dem doppelten Volumen Wasser zur Reduktionsflüssigkeit wird die Base vollkommen ausgefällt. — Die reine Amidoverbindung bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse, glänzende Blättchen, die nahezu dieselben Lösungsverhältnisse besitzen, wie die α-Verbindung. Die Lösungen zeigen blauviolette Fluoreszens. Schmelzpunkt 99°.

0,1916 gr Substanz gaben 0,5814 gr CO_2 und 0,113 gr H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	82,26	82,23 %
H	6,45	6,55 %.

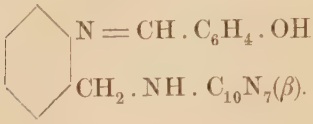
Kondensation mit Benzaldehyd.

Das Benzyliden-o-amidobenzyl-β-naphtylamin krystallisiert aus Alkohol in schönen, wasserhellen, derben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 122° liegt; es löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Alkohol.

0,2183 gr Substanz gaben 16,5 ccm N bei 734 mm B und 16° T.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:		Gefunden:
N	8,33	8,55 %.

Kondensation mit Salicylaldehyd.



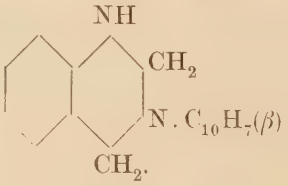
Glänzende, derbe Blättchen von gelber Farbe. Schmelzpunkt 117°. Die Verbindung zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die vorige.

0,1842 gr Substanz ergaben 0,5537 gr CO_2 und 0,0971 gr H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O$:		Gefunden:
C	81,81	82,11 %
H	5,68	5,96 %.

Kondensation mit Formaldehyd.

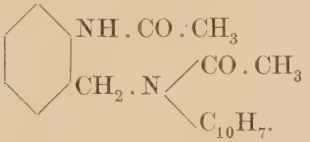
Giebt man zur kalt konzentrierten Lösung der Base Formaldehyd in 40 %iger wässriger Lösung, so scheidet sich nach einiger Zeit das Kondensationsprodukt in rötlich gefärbten, glänzenden Blättchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen rein sind und unscharf bei 155—58° schmelzen. Sie sind leicht löslich in heissem absol. Alkohol und Chloroform, schwer in Eisessig und Benzol. Dieses Kondensationsprodukt bildet eine Ausnahme gegenüber den bisher untersuchten; es lässt sich durch verdünnte Mineralsäuren nicht spalten und wird bei der Reduktion mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung nicht verändert. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Verbindung β-Naphtyltetrahydrochinazolin ist und ihr folgende Konstitution zukommt:



0,1554 gr Substanz gaben 0,4742 gr CO_2 und 0,0875 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	83,08	83,22 %
H	6,15	6,25 %.

Acetyl-o-amidobenzyl-β-acetnaphtalid.



Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man die Amidobase ca. 6 Stunden mit Essigsäurehydrid; wird die Flüssigkeit alsdann in Sodalösung gegossen, so fällt ein zunächst öliges Produkt aus, das aber nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schliesslich in wasserhellen, derben Krystallen erhalten wurde; dieselbe lösen sich schwer in Äther, Benzol und Eisessig, fast gar nicht in niedrig siedendem Ligroin. Schmelzpunkt 116°.

0,1572 gr Substanz gaben 11,6 ccm N bei 742 mm B und 16° T.

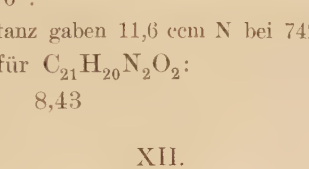
Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_2$:		Gefunden:
N	8,43	8,39 %.

XII.

o-Amidodibenzylamin.

Die Darstellung des o-Nitrodibenzylamins wurde zunächst in der Weise versucht, dass man 1 Molekül Benzylchlorid auf 2 Moleküle o-Nitrobenzylamin bei Wasserbadtemperatur einwirken liess. Die Reaktion war nach kurzer Zeit beendigt und die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei erstarrt; die Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab aber, dass sich ausschliesslich die tertiäre Base, das

o-Nitrotribenzylamin



gebildet hatte. Löst man das bei der Reaktion nebenher gebildete o-Nitrobenzylaminchlorhydrat in Wasser, so bleibt die tertiäre Base als gelbes Öl zurück. Dasselbe wird leicht von Alkohol aufgenommen und krystallisiert aus der konzentrierten Lösung nach längerer Zeit in prächtigen, grossen, klaren Prismen von schwefelgelber Farbe. Schmelzpunkt 56°. Die Salze dissoziieren vollständig in wässriger Lösung. —

I. 0,200 gr Substanz gaben 0,5554 gr CO_2 und 0,1198 gr H_2O,
II. 0,1795 gr Substanz gaben 13,4 ccm N bei 740 mm B und 16° T.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	75,90	75,70	— %
H	6,59	6,65	— %
N	8,43	—	8,47 %.

o-Nitrotribenzylaminchlorhydrat.

$C_{21}H_{19}N_2O_2 . HCl.$

Das Salz krystallisiert aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung der Base, der man alkoholische Salzsäure im Überschuss zugefügt, in schneeweissen Nadeln aus; es schmilzt bei 190°.

0,228 gr Substanz gaben 0,089 gr AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_2O_2 . HCl$:		Gefunden:
HCl	9,88	9,92 %.

Platindoppelsalz: Goldgelbe, glänzende Nädelchen, die bei 200° schmelzen; schwer löslich in Alkohol; durch Wasser wird das Salz zerlegt.

0,1765 gr Salz gaben 0,0345 gr Pt.

Berechnet für $(C_{21}H_{20}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	18,08	18,16 %.

o-Nitrodibenzylamin.

Die Darstellung dieser Base gelang nach mehreren Versuchen schliesslich in der Weise, dass o-Nitrobenzylamin in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurde, jedoch konnte auch hierbei die Bildung der tertiären Base nie ganz vermieden werden. Die beste Ausbeute an sekundärer Base wird erhalten, wenn man die Base in der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol löst, mit der Hälfte der molekularen Menge Benzylchlorid versetzt und nun 5 Stunden kocht. Die Flüssigkeit wird jetzt mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther nimmt die sekundäre und tertiäre Base auf, während das Nitrobenzylaminchlorhydrat, welches durch die bei der Reaktion austretende Salzsäure sich gebildet hat, in der wässrigen Lösung bleibt. Das nach dem Verdunsten des Äthers restierende gelbe, dickflüssige Öl, wird nun mit ganz verdünnter Salzsäure (2 %ig) behandelt, wobei die sekundäre Base in Lösung geht. Beim Verdampfen dieser wässrigen Lösung bleibt

o-Nitrodibenzylaminchlorhydrat

$C_{14}H_{14}N_2O_2 . HCl$

zurück, welches durch Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von Äther, in feinen, weissen Nadeln gewonnen wird. Schmelzpunkt 225°. Das Salz dissoziiert in neutraler wässriger Lösung, während es in schwach saurem Wasser klar gelöst bleibt. Da die Base, ein schwach gelb gefärbtes Öl, selbst bei strenger Winterkälte nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, so wurde das Salz analysiert.

I. 0,164 gr Substanz gaben 0,363 gr CO_2 und 0,081 gr H_2O.
II. 0,2474 gr Substanz gaben 22 ccm N bei 745 mm B und 16° T.
III. 0,163 gr Substanz gaben 0,0851 gr AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2 . HCl$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	60,32	60,32	—	— %
H	5,38	5,38	—	— %
N	10,05	—	10,11	— %
HCl	13,11	—	—	13,34 %.

o-Amidodibenzylamin.

10 gr o-Nitrodibenzylaminchlorhydrat wurden in kleineren Portionen in ein Gemisch von 25 gr granuliertem Zinn und 50 gr konzentrierter Salzsäure eingetragen, die Flüssigkeit noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit ca. $1^1/_2$ L. Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat vom Schwefelzinn erhält man nach dem vollständigen Verdampfen des Wassers das salzsaure Salz der neuen Base als schwach gelb gefärbte Krystallmasse; dieselbe wird in absolutem Alkohol gelöst und etwas Äther zugegeben; es krystallisiert dann das reine Chlorhydrat in feinen, weissen Nädelchen aus. Die mit Alkali in Freiheit gesetzte Base ist ein nahezu farbloses Öl, das sich leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Wasser löst. Das

o-Amidodibenzylamindichlorhydrat

wird von Wasser sehr leicht aufgenommen, schwerer von absolutem Alkohol. Es schmilzt bei 210°.

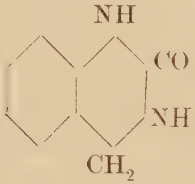
I. 0,207 gr Substanz gaben 0,446 gr CO_2 und 0,1225 gr H_2O.
II. 0,215 gr Substanz gaben 20,7 ccm N bei 738 mm B und 21° T.
III. 0,1628 gr Substanz gaben 0,1625 gr AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2 . (HCl)_2$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	58,94	58,74	—	— %
H	6,31	6,57	—	— %
N	9,89	—	10,08	— %
HCl	25,61	—	—	25,38 %.

Synthese von Keto- und Thiotetrahydrochinazolinen.

I.

Ketotetrahydrochinazolin.



In eine ätherische Lösung von o-Amidobenzylamin lässt man tropfenweise Phosgen (in 20 %iger Toluollösung) einfliessen; es scheidet sich dabei ein voluminöser, weisser Niederschlag aus; man fährt mit dem Zusatz der Phosgenlösung unter fortwährendem Umschütteln fort, bis man sieht, dass ein Tropfen keinen Niederschlag mehr hervorruft. Der Niederschlag besteht aus dem Einwirkungsprodukt von Phosgen auf o-Amidobenzylamin und dem salzsauren Salz des letzteren, welches durch die bei der Reaktion auftretende Salzsäure entstanden ist. Um diese Körper zu trennen, wurde das Reaktionsprodukt mit wenig Wasser behandelt, wobei das o-Amidobenzylaminchlorhydrat gelöst wird, während die neue Verbindung ungelöst bleibt; beim Verdunsten des Äthers bleiben noch geringe Mengen dieses letzteren zurück. Das Reaktionsprodukt kennzeichnet sich als eine schwache Base, es wird von konzentrierten Mineralsäuren gelöst, fällt aber auf Zusatz von Wasser wieder aus; es löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Essigäther, Toluol, Xylol und ist fast unlöslich in Wasser. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung als eine Art Gallerte aus, die, abfiltriert und getrocknet, zu einer amorphen, schwach grau gefärbten Masse zusammenschrumpft. Aus grossen Mengen Äther erhielt ich beim Verdunsten eine geringe Quantität

weisser, mikrokrystallinischer Nädelchen, aus den übrigen Lösungsmitteln stets nur eine weisse, amorphe Masse. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 180°. Die völlige Reinigung des Produktes bereitete aus den angeführten Gründen Schwierigkeiten, und ist es auch wohl diesem Umstande zuzuschreiben, dass die Stickstoffbestimmung eine etwas zu geringe Zahl für Stickstoff ergab.

0,128 gr Substanz lieferten 20,5 ccm N bei 743 mm B und 15° T.

Berechnet für $C_8H_8N_2O$:		Gefunden:
N	18,92	18,38 %.

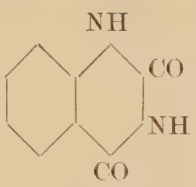
Aus der salzsauren alkoholischen Lösung des Ketotetrahydrochinazolins fällt auf Zusatz von Äther das Chlorhydrat amorph weiss, auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz mikrokrystallinisch gelb aus; aus Mangel an Material unterblieb die analytische Untersuchung. —

Bei der Reduktion mit metallischem Natrium bleibt das Ketotetrahydrochinazolin unverändert. —

Oxydation des Ketotetrahydrochinazolin.

$^1/_2$ gr der neuen Verbindung wurde in 100 ccm Wasser suspendiert, auf etwa 60° erwärmt und nun Kaliumpermanganat in wässriger Lösung vorsichtig eingetragen, bis die rote Färbung des Oxydationsmittels auch beim Erhitzen bis zum Sieden nicht mehr verschwindet. Die Oxydation geht bereits bei der zunächst innegehaltenen Temperatur von 60° leicht und schnell vor sich; im Ganzen war ungefähr 1 gr Permanganat erforderlich. Es wurde jetzt heiss vom Braunstein abfiltriert, die wässrige Lösung bis auf etwa 25 ccm eingedampft und Kohlensäure eingeleitet; dabei fielen glänzende Krystallnädelchen aus, die zur völligen Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Durch sein Verhalten gegen Alkali, blaue Fluoreszens der alkalischen Lösungen, Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse sowie Schmelzpunkt — über 315° — konnte das so erhaltene

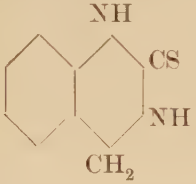
Oxydationsprodukt mit dem eingangs erwähnten Benzoylenharnstoff



identifiziert werden. —

Mit diesem Ergebnis der Oxydation des aus Phosgen und Amidobenzylamin entstandenen Körpers ist zugleich der Beweis erbracht, dass demselben die angeführte Konstitution zukommt.

Thiotetrahydrochinazolin.



Zur Darstellung dieses Chinazolinderivates erhitzt man o-Amidobenzylamin mit einem Überschuss an Schwefelkohlenstoff, zweckmässig unter Zusatz von etwa dem gleichen Volumen verdünnten alkoholischen Kalis, 1 Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ist zunächst eine so heftige, dass die Flüssigkeit zu sieden beginnt, ein Teil des Reaktionsproduktes scheidet sich dabei sofort aus, jedoch empfiehlt es sich, zur vollständigen Überführung des Diamins in den Thioharnstoff die Flüssigkeit in der angegebenen Weise weiter zu behandeln. Nach Beendigung dieser Operation wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert und die zurückbleibende alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt; das dabei gleich in krystallinischem Zustande ausfallende Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert und so vollkommen rein in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 210—212° schmelzen. — Der neue Körper verhält sich vollkommen indifferent gegen Säuren und Alkalien.

I. 0,1557 gr Substanz ergaben 23,4 ccm N bei 740 mm B und 18° T,
II. 0,2075 gr Substanz ergaben 0,300 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_8N_2S$:		Gefunden:	
		I	II
N	17,07	17	— %
S	19,51	—	19,85 %.

Nach der Analyse sowohl wie nach dem im Folgenden wiedergegebenen Resultat der Oxydation und Reduktion kann kein Zweifel mehr über die Richtigkeit der angeführten Konstitution obwalten.

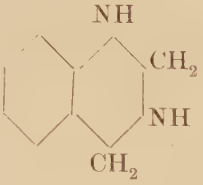
Oxydation des Thiotetrahydrochinazolins.

Die Oxydation wurde in derselben Weise wie bei der Ketoverbindung mit Kaliumpermanganat ausgeführt; dieselbe geht viel schwieriger wie dort von statten, und bedarf es zur Vollendung derselben längeren Kochens der Flüssigkeit. Das Oxydationsprodukt war auch in diesem Falle identisch mit Benzoylenharnstoff.

Reduktion des Thiotetrahydrochinazolins.

2 gr Thiochinazolin wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und allmählich 8 gr metallisches Natrium in kleinen Stücken eingetragen. — Auf Zusatz von Wasser bleibt die Flüssigkeit, nachdem das Natriumalkoholat gelöst, klar; dieselbe wurde nun mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und aus diesem — nach dem Trocknen mit geglühtem Kaliumcarbonat — mittels alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat der reduzierten Verbindung in krystallinischer Form gewonnen. Zur Darstellung der Base löst man das Salz in wenig Wasser, giebt festes Ätzkali hinzu und nimmt die ölig abgeschiedene Base mit Äther auf; beim Verdunsten desselben bleibt ein fast farbloses Öl zurück, das bald erstarrt. Es löst sich in Wasser und krystallisiert in weissen Blättchen, die bei 81° schmelzen; ferner kann der neue Körper aus Benzol-Ligroin, in welch'

letzterem er sich am schwersten löst, umkrystallisiert werden. Da ich von der Base nur wenig zur Hand hatte, so wurde das Chlorhydrat analysiert; das Produkt ist schwefelfrei und gab die analytische Untersuchung Zahlen, die vollständig dem erwarteten Tetrahydrochinazolin



entsprechen. Das

Tetrahydrochinazolinchlorhydrat

$C_8H_{10}N_2 . HCl$

löst sich leicht und vollkommen klar in Wasser, wodurch es sich von seinen substituierten Derivaten unterscheidet, deren Salze meist mit Wasser dissoziieren. Aus absolutem Alkohol, von welchem es ziemlich schwer aufgenommen wird, krystallisiert es in glasglänzenden, wasserhellen, flachen Nadeln, die bei 192° schmelzen.

I. 0,151 gr Salz gaben 0,311 gr CO_2 und 0,091 gr H_2O.
II. 0,2185 gr Salz gaben 0,184 gr AgCl.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2 . HCl$:		Gefunden: I	II
C	56,30	56,17	— %
H	5,86	5,93	— %
HCl	21,41	—	21,42 %.

Das

Platindoppelsalz

$(C_8H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$

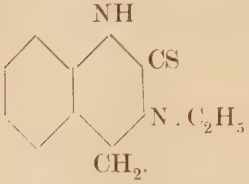
fällt aus der heissen wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten in glänzenden, orangegelben Nadeln aus; es löst sich in Wasser leichter wie in Alkohol.

0,146 gr Substanz gaben 0,0415 gr Platin.

Berechnet für $(C_8H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	28,65	28,42 %.

II.

Äthylthiotetrahydrochinazolin.



Schwefelkohlenstoff wirkt auf das o-Amidobenzyläthylamin ebenso heftig ein wie auf o-Amidobenzylamin; die Darstellung des vorstehenden, äthylierten Derivates unterscheidet sich auch im übrigen nicht von der des Thiotetrahydrochinazolins. Das Reaktionsprodukt besteht aus glänzenden, weissen Blättchen, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 185° zeigten; sie werden von Benzol und Chloroform ziemlich leicht gelöst, schwer von heissem Alkohol und sind fast unlöslich in Äther und Wasser. Die neue Verbindung hat weder basische noch saure Eigenschaften. Sie ist nicht identisch mit dem von Söderbaum und Widmann[1]) aus *o*-Oxytolyläthylthioharnstoff erhaltenen Phenäthyldihydrothiomiazin, dem die gleiche Konstitution zukommen sollte; dieses letztere schmilzt bei 103° und zeigt auch in seinen übrigen Eigenschaften durchaus keine Ähnlichkeit mit vorliegendem Körper.

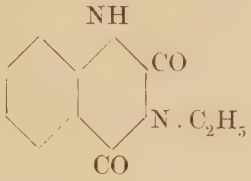
I. 0,1845 gr Substanz gaben 0,424 gr CO_2 und 0,110 gr H_2O,
II. 0,070 gr Substanz gaben 9,2 ccm N bei 738 mm B und 20° T,
III. 0,105 gr Substanz gaben 0,1295 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S$:		Gefunden:			
		I	II	III	
C	62,50	62,67	—	—	%
H	6,25	6,62	—	—	%
N	14,58	—	14,59	—	%
S	16,66	—	—	16,84	%.

1) Berichte XXII, 2936.

Oxydation des Äthylthiotetrahydrochinazolins.

Behandelt man das vorhin beschriebene Thiochinazolin mit Kaliumpermanganat unter Beobachtung der für die Oxydation des Ketotetrahydrochinazolins gegebenen Vorschrift, so wird sowohl der Schwefel wie die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt; man gelangt zum Äthyldiketotetrahydrochinazolin



Dasselbe krystallisiert aus Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in glänzenden, weissen Nadeln, die bei 188° schmelzen; von heissem absolutem Alkohol werden sie leicht aufgenommen, ebenso von wässrigem Alkali, und zwar zeigt diese Lösung schön blaue Fluoreszens.

I. 0,1635 gr Substanz gaben 0,3775 gr CO_2 und 0,079 gr H_2O.
II. 0,095 gr Substanz gaben 12,5 ccm N bei 733 mm B und 15° T.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	63,15	62,96	— %
H	5,26	5,36	— %
N	14,73	—	14,78 %.

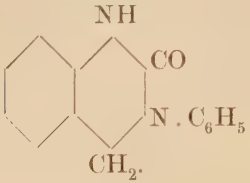
Wider Erwarten scheint auch diese Verbindung nicht identisch zu sein mit dem Söderbaum'schen Phenäthyldiketomiazin[1]), das durch dasselbe Oxydationsmittel aus dem oben erwähnten Phenäthyldihydrothiomiazin gewonnen wurde. Die Verbindungen haben zwar in Bezug auf Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten gegen Alkali grosse Ähnlichkeit mit einander, jedoch wird von dem genannten Forscher der Schmelzpunkt bei 195°, also um 7° höher, angegeben[2]).

1) Berichte XXIII, 2186.

2) Diese eigentümlichen Isomerieverhältnisse, die bereits beim Monoketo- und Thioderivat Erwähnung fanden, werden zur Zeit im hiesigen Institut von andrer Seite näher verfolgt.

III.

Phenylketotetrahydrochinazolin.



Die ätherische Lösung des o-Amidobenzylanilins wurde langsam mit einem geringen Überschuss an Phosgen (in 20 %iger Toluollösung) versetzt. Es scheidet sich dabei sofort ein dicker, weisser Niederschlag aus, der teils aus dem Reaktionsprodukt, teils aus dem bei der Reaktion sich bildenden salzsauren Salz des o-Amidobenzylanilins besteht; zur Entfernung des letzteren wird die ätherische Flüssigkeit mit Wasser mehrmals gut durchgeschüttelt und alsdann der Äther, in dem das ziemlich schwer lösliche, neue Produkt teilweise suspendiert bleibt, abdestilliert. Es hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, die sich in heissem Alkohol löst, daraus aber erst beim Verdünnen mit Wasser in breiten, spiessförmigen Nadeln oder dicken Blättern auskrystallisiert. Am schönsten erhält man den neuen Körper aus Essigäther und zwar in sehr gut ausgebildeten, wasserhellen, vierseitigen Tafeln von diamantähnlichem Glanze und Lichtbrechungsvermögen. Der Körper fängt bei 186° an zu erweichen und schmilzt bei 189°. Er löst sich weder in Säuren noch in Alkalien, auch giebt die ätherische Lösung mit alkoholischer Salzsäure keinen Niederschlag.

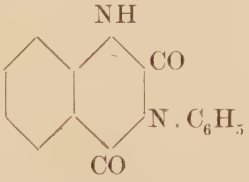
I. 0,1145 gr Substanz gaben 0,3145 gr CO_2 und 0,056 gr H_2O,
II. 0,190 gr Substanz gaben 21,5 ccm N bei 736 mm B und 21° T.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$:		Gefunden:	
		I	II
C	75,00	74,91	— %
H	5,36	5,43	— %
N	12,50	—	12,47 %.

Durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung wird dieses Ketochinazolin nicht reduziert.

Oxydation des Phenylketotetrahydrochinazolins.

In derselben Weise wie beim Ketotetrahydrochinazolin wurde auch hier die Oxydation mit Kaliumpermanganat bewerkstelligt; die Operation geht bei Siedehitze schnell und glatt vor sich. Entfärbt sich die Reaktionsflüssigkeit auf Zusatz von Permanganat nicht mehr — etwa überschüssiges Permanganat wird durch einige Tropfen Alkohol reduziert — so setzt man einige ccm verdünnte Kalilauge zu und filtriert heiss den Braunstein ab. Das violettblau fluoreszierende Filtrat wird mit Essigsäure neutralisiert; beim Erkalten scheidet sich dann das Oxydationsprodukt in glänzenden, wasserhellen Nadeln ab, nötigenfalls muss die Flüssigkeit noch etwas eingeengt werden. Der neue Körper löst sich schwer in siedendem Alkohol und krystallisiert aus dieser Lösung in prächtigen, wasserhellen, farnkrautartig verwachsenen Nadeln; dieselben erweichen bei 260° und schmelzen bei 272° vollständig; sie sind fast unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Chloroform, leichter in siedendem Eisessig. — Wie aus der Darstellungsmethode bereits hervorgeht, löst sich die neue Verbindung leicht in wässrigem Alkali, jedoch gelang es nicht, die entsprechenden Salze zu gewinnen; beim Eindampfen der betreffenden Lösungen erhält man schliesslich die Base zurück, auch in alkoholischer Lösung kam ich zu keinem bessern Resultat. — Ihrem ganzen Verhalten nach charakterisiert sich die Verbindung als ein Derivat des Benzoylenharnstoffs und ist demgemäss als



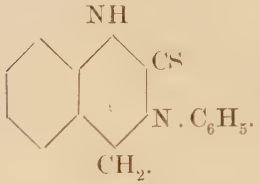
Phenyldiketotetrahydrochinazolin anzusprechen.

I. 0,1608 gr Substanz gaben 0,414 gr CO_2 und 0,064 gr H_2O,

II. 0,1437 gr Substanz gaben 15 ccm N bei 738 mm B und 19° T.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	70,60	70,23	— %
H	4,20	4,42	— %
N	11,76	—	11,65 %.

Phenylthiotetrahydrochinazolin.



Kocht man die genannte Base mit einem Überschuss an Schwefelkohlenstoff längere Zeit am Rückflusskühler, so erhält man beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs die Base zum grössten Teil unverändert zurück, erhitzt man dagegen im geschlossenen Rohr 3 bis 4 Stunden auf 100°, so findet man nach dem Erkalten des Rohres das Reaktionsprodukt in glänzenden, weissen Blättern auskrystallisiert. Am einfachsten und vorteilhaftesten erwies sich jedoch das folgende Verfahren zur Darstellung des neuen Produktes: Man löst die Base in etwa der dreifachen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff, fügt das gleiche Volumen alkoholischen Kalis hinzu und erhitzt eine Stunde am Rückflusskühler. Schon während des Kochens scheidet sich dabei ein Teil des neuen Körpers in glänzenden Blättchen aus. Der überschüssige Schwefelkohlenstoff wird abdestilliert, die Krystallmasse abgesaugt und zur Entfernung des Alkalis wiederholt mit Wasser gewaschen. Man gewinnt so den Thioharnstoff in schneeweissen, glänzenden Blättchen. Dieselben sind schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man glänzende, farblose Nadeln oder grosse, wasserhelle Blätter. Der Schmelzpunkt

ist unscharf, die Substanz erweicht bei 235° unter Gelbfärbung und schmilzt bei ca. 245°.

I. 0,1925 gr Substanz gaben 0,497 gr CO_2 und 0,093 gr H_2O,
II. 0,1507 gr Substanz gaben 15,6 ccm N bei 734 mm B und 19° T,
III. 0,1935 gr Substanz gaben 0,192 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	70,00	70,41	—	— %
H	5,00	5,39	—	— %
N	11,66	—	11,48	— %
S	13,33	—	—	13,62 %.

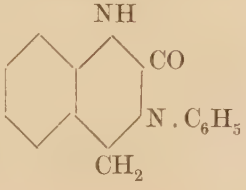
Oxydation des Phenylthiotetrahydrochinazolins

a) mit Quecksilberoxyd.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist beim Kochen der alkoholischen Lösung dieses Thiochinazolins mit Quecksilberoxyd gar keine Einwirkung zu bemerken, und bedarf es hierzu, wie die Versuche ergaben, einer höheren Temperatur. Es wurden zu diesem Zweck 2 gr des Thioproduktes mit ca. 75 ccm absolutem Alkohols und einem grossen Überschuss an frisch gefälltem Quecksilberoxyd im Rohr eingeschlossen und 5 Stunden auf 150° erhitzt, alsdann wurde der Rohrinhalt heiss filtriert und der Alkohol bis auf ein geringes Volumen abdestilliert.

Aus den letzten Anteilen des Lösungsmittels scheidet sich nach längerem Stehen das Reaktionsprodukt neben geringen Mengen eines Öles in krystallinischer Form aus.

Dasselbe krystallisiert aus Essigäther in schönen, wohlausgebildeten, wasserhellen Tafeln und zeigte in allen seinen Eigenschaften völlige Identität mit dem oben beschriebenen Phenylketotetrahydrochinazolin



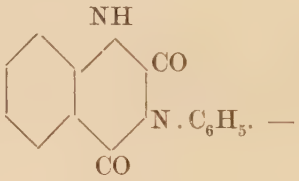
Eine zur Kontrolle ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung ergab ebenfalls die entsprechenden Zahlen.

0,188 gr Substanz lieferten 0,514 gr CO_2 und 0,092 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
C	75,00	74,58 %
H	5,36	5,43 %.

b) mit Kaliumpermanganat.

5 gr Phenylthiotetrahydrochinazolin wurden in etwa $^3/_4$ Liter Wasser suspendiert, dasselbe zum Kochen erhitzt und während des Siedens Permanganatlösung zugegeben; es dauerte ziemlich lange, bis die Oxydation vollendet und waren dazu ungefähr 15 gr Kaliumpermanganat nötig. Die weitere Verarbeitung erfolgte in derselben Weise, wie bei der entsprechenden Ketoverbindung angegeben und lieferte auch hier dasselbe Phenyldiketotetrahydrochinazolin



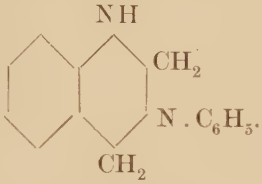
Reduktion des Phenylthiotetrahydrochinazolins.

Behufs Ersetzung des Schwefels gegen Wasserstoff wurde das genannte Thiochinazolin in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium behandelt. Die Reduktion geht nur sehr schwer von statten, und bedarf es zur vollständigen Überführung in das gewünschte schwefelfreie Tetrahydrochinazolin eines sehr grossen Überschusses an Natrium.

Um 1 gr Thiochinazolin vollständig zu reduzieren, waren 6 gr Natrium erforderlich.

Die beim Erkalten zu einem festen Krystallbrei erstarrte Reduktionsflüssigkeit wurde zur Lösung des Natriumalkoholats

mit Wasser versetzt; es bleibt dabei das Reduktionsprodukt in Form glänzender, weisser Nädelchen zurück, die leicht löslich in Äther und heissem Alkohol sind und aus letzterem Lösungsmittel sich beim Erkalten in prächtigen, langen, wasserhellen Nadeln ausscheiden. Dieselben zeigen genau dieselben Eigenschaften, wie das l. c. von C. Paal und mir durch Reduktion des Phenyldihydrochinazolins gewonnene Phenyltetrahydrochinazolin



Die Substanz schmilzt bei 119°, und zeigte eine zum Vergleich aus Orexin dargestellte Probe des Tetrahydroproduktes nach wiederholtem Umkrystallisieren genau denselben Schmelzpunkt; in der zitierten Abhandlung wurde er um 2° niedriger angegeben. Eine schliesslich noch ausgeführte Elementaranalyse liess keinen Zweifel an der Identität der beiden Körper mehr zu.

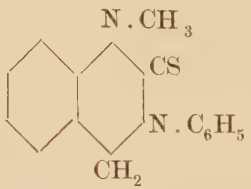
0,1775 gr Substanz gaben 0,5185 gr CO_2 und 0,1075 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:		Gefunden:
C	80,00	79,72%
H	6,67	6,73%.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylthiotetrahydrochinazolin.

2 gr Chinazolin wurden mit 60 ccm Methylalkohol und einem reichlichen Überschuss Jodmethyl (3 gr) 4 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr prächtige, derbe Krystalle von gelblicher Färbung ausgeschieden; dieselben krystallisierten aus Äthylalkohol, in welchem sie schwer löslich sind, in zu kleinen Aggregaten ver-

einigten Blättchen. Aus der methylalkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten noch eine weitere Quantität des neuen Körpers aus; die Ausbeute ist eine sehr gute. Das umkrystallisierte Produkt erweicht gegen 200° unter Braunfärbung und schmilzt bei 225° unter Aufschäumen. Die nähere Untersuchung kennzeichnete die Verbindung als das jodwasserstoffsaure Salz einer neuen Base. Suspendiert man das fein gepulverte Salz in heissem Alkohol und giebt etwas Ammoniak hinzu, so tritt sofort Lösung ein und nach Zusatz von Wasser scheiden sich beim Erkalten weisse, derbe Krystalle aus. Zur Reindarstellung wurden dieselben aus 80 %igem Alkohol — in absolutem Alkohol lösen sie sich sehr leicht — umkrystallisiert, und erhielt man so wasserhelle, derbe Krystalle, die bei 92° schmelzen; sie sind leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, am wenigsten in niedrig siedendem Ligroin und sehr schwer in Wasser. — Die Verbindung enthält Schwefel, und zeigte die weitere analytische Untersuchung, dass das erwartete



1-Methyl-3-phenylthiotetrahydrochinazolin vorliegt. —

I. 0,168 gr Substanz gaben 0,437 gr CO_2 und 0,088 gr H_2O,
II. 0,1155 gr Substanz gaben 11,2 ccm N bei 739 mm B und 13° T.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$:		Gefunden:	
		I	II
C	70,86	70,94	— %
H	5,51	5,81	— %
N	11,02	—	11,14 %.

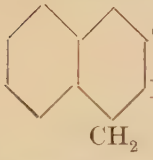
Es ist auffallend, wie durch den Eintritt der Methylgruppe an Stelle des Imidwasserstoffs der Charakter der Verbindung

ganz verändert ist. Das vorher vollständig indifferente Molekül ist stark basisch geworden – die Salze mit Mineralsäuren sind vollkommen beständig – der Schmelzpunkt ist um ca. 140° heruntergedrückt und die frühere Schwerlöslichkeit mit der entgegengesetzten Eigenschaft vertauscht. —

Da das Verfahren bei der Darstellung der auf den folgenden Seiten beschriebenen Derivate des Keto- und Thiotetrahydrochinazolins sich nicht wesentlich von dem bisher angegebenen unterscheidet, so beschränke ich mich hauptsächlich auf die Wiedergabe des Aussehens und der Eigenschaften dieser Verbindungen.

IV.

p-Tolylketotetrahydrochinazolin.



Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in prächtigen, grossen, glänzenden Nadeln, aus Essigäther in schön ausgebildeten, wasserhellen Prismen. Schmelzpunkt 218—220°. Der neue Harnstoff ist leicht löslich in siedendem Alkohol, Essigäther und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Analog dem entsprechenden Phenylderivat verhält sich auch dieses vollkommen indifferent gegen Säuren und Alkalien.

0,180 gr Substanz gaben 0,496 gr CO_2 und 0,097 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$:		Gefunden:
C	75,67	75,18 %
H	5,89	5,99 %.

p-Tolylthiotetrahydrochinazolin.

Das Produkt scheidet sich schon während des Kochens der Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali in glänzenden, weissen Blättchen aus; dieselben lösen sich schwer in Äther, Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform und siedendem Eisessig. Aus Alkohol in prächtigen, weissen, flachen Nadeln, die bei 230° erweichen und bei 235° vollständig schmelzen. Auch dieser Thioharnstoff zeigt weder basische noch saure Eigenschaften.

I. 0,209 gr Substanz gaben 0,545 gr CO_2 und 0,111 gr H_2O.
II. 0,197 gr Substanz gaben 19,2 ccm N bei 738 mm B und 18° T.
III. 0,257 gr Substanz gaben 0,2368 $BaSO_4$.

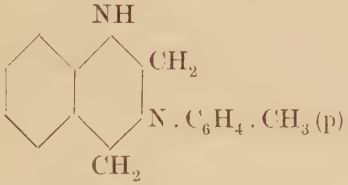
Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$:		Gefunden:			
		I	II	III	
C	70,87	71,11	—	—	%
H	5,51	5,89	—	—	%
N	11,02	—	10,93	—	%
S	12,60	—	—	12,65	%.

Bei der in der oben angegebenen Weise bewerkstelligten Oxydation dieses Thiochinazolins mit Quecksilberoxyd resultierte dasselbe p-Tolyltetrahydroketochinazolin, welches aus Phosgen und o-Amidobenzyl-p-toluidin gewonnen wurde. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus Alkohol teils in langen, glänzenden Nadeln, teils in wasserhellen, rhomboëderähnlichen, derben Krystallen; beide Modifikationen zeigten den Schmelzpunkt des genannten Ketoproduktes 218—220°.

Reduktion des p-Tolylthiotetrahydrochinazolins.

Zur vollständigen Reduktion von 1 gr des Thioharnstoffs waren 8 gr metallisches Natrium erforderlich. Das aus Alkohol

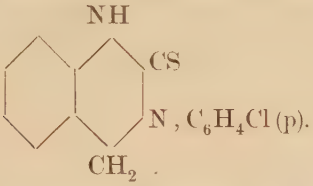
in schneeweissen, langen Nadeln krystallisierende Reduktionsprodukt erwies sich durch seinen Schmelzpunkt 127 –128°, Löslichkeit und Verhalten gegen Säuren als identisch mit dem früher l. c. durch Reduktion des p-Tolyldihydrochinazolins gewonnenen



p-Tolyltetrahydrochinazolin. —

V.

p-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin.



Glänzende, silberweisse Blättchen, die mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und siedendem Eisessig in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind; sie schmelzen bei 228°.

I. 0,1394 gr. Substanz gaben 0,3117 gr CO_2 und 0,055 H_2O,
II. 0,1628 gr Substanz gaben 14,5 ccm N bei 735 mm B und 18° T,
III. 0,1782 gr Substanz gaben 0,160 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2ClS$:		Gefunden:			
		I	II	III	
C	61,20	60,97	—	—	%
H	4,07	4,38	—	—	%
N	10,20	—	9,94	—	%
S	11,66	—	—	12,20	%.

Reduktion des p-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolins.

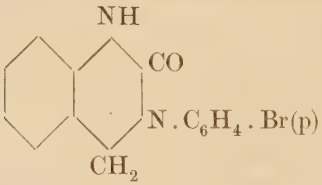
Behufs Reduktion wurde 1 gr fein gepulvert in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert und 6 gr metallisches Natrium

in kleinen Stücken eingetragen. Darauf mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser versetzt, erfolgte eine flockige Ausscheidung. Das erhaltene Produkt erwies sich jedoch noch schwefelhaltig und besass den Schmelzpunkt des Thiochinazolins. Infolgedessen wurde der Versuch wiederholt und zwar bei derselben Menge Substanz 15 gr Natrium angewandt, jedoch ohne besseren Erfolg. Da möglicherweise die Reduktion erst bei höherer Temperatur vor sich gehen konnte, so wurde derselbe Versuch mit Amylalkohol angestellt; das Resultat blieb das gleiche, der erhaltene Körper gab noch eine deutliche Schwefelreaktion und der Schmelzpunkt differierte nicht wesentlich von dem des Ausgangsproduktes. —

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd entstand eine schwefelfreie Verbindung, wahrscheinlich das entsprechende Ketochinazolin; die Ausbeute war jedoch eine so schlechte, dass die nähere Untersuchung unterblieb.

VI.

p-Bromphenylketotetrahydrochinazolin



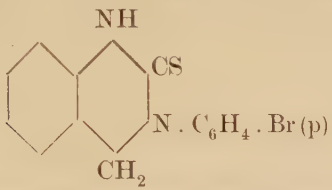
aus Phosgen und o-Amidobenzyl-p-bromanilin.

Dasselbe krystallisiert aus Eisessig in schönen, durchsichtigen, quadratischen Täfelchen, die bei 226° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leichter in siedendem Benzol, Eisessig und Chloroform.

0,1577 gr Substanz gaben 0,3185 gr CO_2 und 0,054 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2BrO$:		Gefunden:
C	55,44	55,09 %
H	3,63	3,80 %.

p-Bromphenylthiotetrahydrochinazolin.



aus o-Amidobenzyl-p-bromanilin und Schwefelkohlenstoff.

Das Rohprodukt bildet silberglänzende Blättchen. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, in dem der Körper schwer löslich, wurden wasserhelle, lange, vierseitige Prismen erhalten. Als gutes Lösungsmittel für diese Verbindung erwies sich Amylalkohol. Schmelzpunkt 234°.

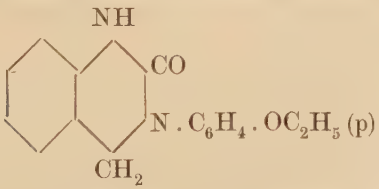
I. 0,1755 gr Substanz gaben 0,337 gr CO_2 und 0,0535 H_2O,
II. 0,235 gr Substanz gaben 18,3 ccm N bei 737 mm B und 19° T,
III. 0,304 gr Substanz gaben 0,223 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2BrS$:		Gefunden:			
		I	II	III	
C	52,63	52,37	—	—	%
H	3,44	3,38	—	—	%
N	8,77	—	8,67	—	%
S	10,02	—	—	10,07	%.

Die Oxydation dieser Verbindung in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd im Rohr bei 150° lieferte der Erwartung gemäss das vorhin beschriebene p-Bromphenylketotetrahydrochinazolin.

VII.

Phenetylketotetrahydrochinazolin



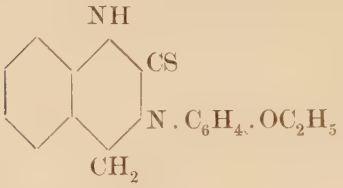
aus o-Amidobenzyl-p-phenetidin und Phosgen, wird nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in zu Büscheln ver-

einigten, farblosen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 223° liegt; dieselben lösen sich in Eisessig, Essigäther und Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol; sie sind unlöslich in Ligroin und Wasser.

0,1946 gr Substanz gaben 0,510 CO_2 und 0,1035 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:		Gefunden:
C	71,64	71,47 %
H	5,97	5,91 %.

Phenetylthiotetrahydrochinazolin



aus o-Amidobenzyl-p-phenetidin und Schwefelkohlenstoff.

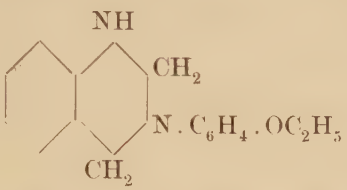
Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer aufgenommen werden und fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser sind. Der Körper schmilzt bei 238°.

I. 0,2195 gr Substanz gaben 0,545 gr CO_2 und 0,1168 gr H_2O,
II. 0,1903 gr Substanz gaben 16,8 ccm N bei 741 mm B u. 19° T,
III. 0,2335 gr Substanz gaben 0,196 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2OS$:		Gefunden:		
		I	II	II
C	67,71	67,72	—	— %
H	5,63	5,91	—	— %
N	9,86	—	9,90	— %
S	11,27	—	—	11,52 %.

Bei der Reduktion mit metallischem Natrium wird der Schwefel durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt, das Thiochinazolin geht in eine schwach basische Verbindung über, die sich identisch erwies mit dem von S. Küttner l. c. durch Reduktion

des Phenetyldihydrochinazolins erhaltenen Phenetyltetrahydrochinazolin

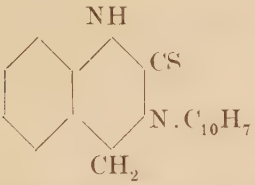


Küttner beschreibt den Körper als perlmutterglänzende Blättchen von gelblicher Farbe und giebt den Schmelzpunkt 124° an. Das vorliegende Produkt ist von schneeweisser Farbe und schmilzt bei 129°; die geringe Schmelzpunktsdifferenz dürfte wohl auf eine Verunreinigung des von Küttner untersuchten Präparates zurückzuführen sein.

Die Oxydation des Phenetylthiochinazolins mit Quecksilberoxyd führt zum entsprechenden Ketoderivat.

VIII.

α-Naphtylthiotetrahydrochinazolin



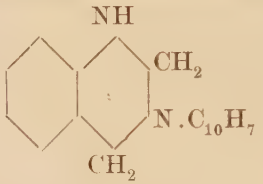
aus o-Amidobenzyl-α-naphtylamin und Schwefelkohlenstoff.

Wasserhelle, glänzende Blättchen, die bei 255° schmelzen; man erhält dieselben sehr schön aus Xylol und Amylalkohol; in diesen beiden Lösungsmitteln sowie in Chloroform lösen sie sicht leicht, dagegen sehr schwer in Eisessig, Benzol und Alkohol, sie sind fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

I. 0,1866 gr Substanz ergaben 0,509 gr CO_2 und 0,0832 gr H_2O,
II. 0,1876 gr Substanz ergaben 16,5 ccm N bei 733 mm B und 21° T,
III. 0,1698 gr Substanz ergaben 0,1413 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2S$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	74,49	74,38	—	— %
H	4,82	4,95	—	— %
N	9,65	—	9,60	— %
S	11,03	—	—	11,42 %.

Dieser Thioharnstoff wird nur sehr schwer durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung reduziert; zur vollständigen Reduktion von 1 gr waren 15 gr Natrium erforderlich. Das entstandene



α-Naphtyltetrahydrochinazolin

stellt in reinem Zustande weisse glänzende Nadeln dar, die sich leicht in absolutem Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Ligroin lösen. Schmelzpunkt 134°. Die Verbindung ist basischer Natur; sie wird von konzentrierten Mineralsäuren gelöst und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser nicht aus.

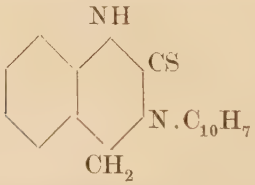
I. 0,206 gr Substanz gaben 0,6272 CO_2 und 0,1161 H_2O,

II. 0,170 gr Substanz gaben 16,4 ccm N bei 735 mm B und 19° T.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$:		Gefunden:	
		I	II
C	83,07	83,03	— %
H	6,15	6,26	— %
N	10,79	—	10,71 %.

IX.

β-Naphtylthiotetrahydrochinazolin



aus o-Amidobenzyl-β-naphtylamin und Schwefelkohlenstoff.

Derbe, wasserhelle Blätter von diamantähnlichem Glanz.

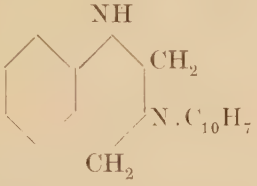
Schmelzpunkt 280°. Der Körper wird nur von Eisessig und Amylalkohol in grösseren Quantitäten aufgenommen.

I. 0,1780 gr Substanz gaben 0,4838 gr CO_2 und 0,0798 gr H_2O,
II. 0,2161 gr Substanz gaben 18,8 ccm N bei 734 mm B und 16° T,
III. 0,1762 gr Substanz gaben 0,1453 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2S$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	74,48	74,13	—	— %
H	4,82	4,98	—	— %
N	9,65	—	9,83	— %
S	11,03	—	—	11,29 %.

Auch der vorliegende Thioharnstoff lässt sich nur sehr schwer mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung reduzieren und zwar scheint er noch schwerer angegriffen zu werden wie die betreffende α-Verbindung. Das

β-Naphtyltetrahydrochinazolin



wurde in gelblichen Blättchen von schwachem Glanze erhalten, die von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden; es schmilzt unscharf bei 135—139°. Gleich der α-Verbindung löst dieses Derivat sich in konzentrierten Mineralsäuren.

0,1091 gr Substanz gaben 0,3322 gr CO_2 und 0,0616 gr H_2O.

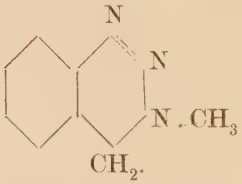
Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	83,07	83,04 %
H	6,15	6,28 %.

Synthese von β-Phendihydrotriazinen.

Im theoretischen Teil wurde bereits erwähnt, dass es nicht gelang, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamin die Stammsubstanz der auf den folgenden Blättern beschriebenen β-Phendihydrotriazine zu gewinnen. Ich stellte den Versuch sowohl mit dem Mono- wie mit dem Dichlorhydrat der genannten Base an; die wässrige, auf 0° abgekühlte Lösung des ersteren bleibt auf Zusatz von Natriumnitrit unverändert — mit Alkali erhält man die Base wieder zurück — während die Lösung des letzteren unter lebhafter Stickstoffentwicklung eine tiefer gehende Zersetzung erleidet; durch Sodalösung wird aus der Reaktionsflüssigkeit ein amorphes, gelbes Produkt gefällt, das sich schwer in Äther und Benzol, am leichtesten in Chloroform löst, aber mit Hilfe dieser Lösungsmittel nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Man erhielt stets ein amorphes Pulver, das sich zwischen 140—150° unter Aufschäumen zersetzt.

I.

β-Phenmethyldihydrotriazin.



Das salzsaure o-Amidobenzylmethylamin wurde in etwa der dreissigfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und die berechnete Menge Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, langsam eingegossen, wobei die Flüssigkeit sich schwach gelb färbte. Die beim Neutralisieren mit Soda sich trübende Lösung wurde darauf mehrmals mit Äther ausgeschüttelt; derselbe hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Öl, das nach einiger Zeit strahlig krystallinisch erstarrte. Der

neue Körper wird von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen, weniger leicht von Wasser und niedrig siedendem Ligroin. Aus letzterem krystallisiert er in grossen, derben, schwach gelben Blättern, welche die ganze Flüssigkeit durchziehen und deutliche Spaltbarkeit nach zwei Richtungen hin zeigen. Aus Essigäther erhält man beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels prächtige, grosse, glänzende Krystalle mit sehr schön ausgebildeten Flächen.

Der Körper schmilzt bei 72—73° zu einem farblosen Öl, über 120° erhitzt tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, und es bleibt ein gelbes, nicht wieder erstarrendes Öl zurück.

I. 0,1778 gr Substanz gaben 0,426 gr CO_2 und 0,0997 gr H_2O,
II. 0,139 gr Substanz gaben 35,4 ccm N bei 738 mm B und 20° T.

Berechnet für $C_8H_9N_3$:		Gefunden:	
		I	II
C	65,31	65,34	— %
H	6,12	6,22	— %
N	28,57	—	28,28 %.

Das Chlorhydrat fällt aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure gleich in krystallinischer Form aus. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisiert aus letzterem in grossen, durchsichtigen, derben Prismen von schwach gelber Farbe, die bei 146—147° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0,201 gr Substanz gaben 0,156 gr AgCl.

Berechnet für $C_8H_9N_3 . HCl$:		Gefunden:
Cl	19,34	19,20 %.

Das Platindoppelsalz $(C_8H_9N_3 . HCl)_2PtCl_4$ fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates in gelben, prächtig glänzenden, konzentrisch gruppierten Nadeln aus, die bei 163° verpuffen. Das Doppelsalz ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

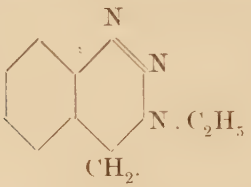
0,1305 gr Substanz gaben 0,036 gr Platin.

Berechnet für $(C_8H_9N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	27,70	27,58 %.

Das Pikrat wurde gewonnen, indem man zur mässig warmen alkoholischen Lösung der Base kalt gesättigte, alkoholische Pikrinsäurelösung setzte. Beim Erkalten fiel das Pikrat in schönen, citronengelben Nadeln aus; dieselben färben sich bei 170° braun und verpuffen bei 172°.

II.

β-Phenäthyldihydrotriazin.



Bei der Darstellung dieses Triazins wurde dasselbe Verfahren wie beim Methylderivat in Anwendung gebracht. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten ein gelbliches Öl, das die gleich grosse Löslichkeit zeigte wie die Methylverbindung, aber nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Da die Salze der neuen Base sehr gut krystallisieren, so wurde die analytische Untersuchung auf diese letzteren beschränkt. Das

Chlorhydrat: $C_9H_{11}N_3 . HCl$

wird aus der ätherischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure in gelblich weissen Krystallen gefällt. Aus Alkohol erhält man dieselben auf vorsichtigen Zusatz von Äther in Nadeln, die bei 141° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

I. 0,099 gr Substanz ergaben 18,5 ccm N bei 740 mm B und 15° T.
II. 0,183 gr Substanz ergaben 0,133 gr AgCl.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3 . HCl$:		Gefunden:		
		I	II	
N	21,26	21,28	—	%
HCl	18,48	—	18,48	%.

Aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes erhält man das Platindoppelsalz: $(C_9H_{11}N_3 . HCl)_2PtCl_4$.
in orangegelben Nädelchen, die gegen 70° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol.

0,135 gr Salz enthielten 0,037 Platin.

Berechnet für $(C_9H_{11}N_3 . HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	26,91	27,46 %.

Bromhydrat: $C_9H_{11}N_3 . HBr$,

Versetzt man die Lösung der Base in Alkohol mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure und fügt Äther bis zur beginnenden Trübung hinzu, so scheidet sich das Salz in weissen Nadeln aus, die sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 151°.

0,104 gr Substanz gaben 0,081 gr AgBr.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3 . HBr$:		Gefunden:
Br	33,05	33,13 %.

Sulfat: $C_9H_{11}N_3 . H_2SO_4$.

Dieses Salz krystallisiert aus Alkohol in büschelförmig gruppierten Blättchen von gelblicher Farbe; es schmilzt bei 150° und ist ungemein leicht löslich in Wasser, ebenfalls leicht in Alkohol.

0,159 gr Substanz gaben 0,144 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3 . H_2SO_4$:		Gefunden:
H_2SO_4	37,84	38,08 %.

Pikrat: $C_9H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$.

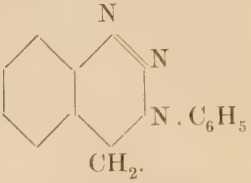
Aus Alkohol in sternförmig gruppierten Nadeln von hellgelber Farbe, die bei 150° unter Aufschäumen schmelzen. Das Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem sowie in Alkohol.

0,125 gr Substanz lieferten 23,8 ccm N bei 739 mm B u. 16° T.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$:		Gefunden:
N	21,53	21,56 %.

III.

β-Phenphenyldihydrotriazin



Behufs Darstellung dieser Verbindung löst man das salzsaure Salz des o-Amidobenzylanilins in etwa der zwanzigfachen Gewichtsmenge Wasser, kühlt die Lösung auf 0° ab und lässt unter guter Kühlung und fortwährendem Umschütteln die wässrige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit langsam einfliessen. Nachdem alles Nitrit eingetragen, ist die Flüssigkeit durch Ausscheidung des Reaktionsproduktes zu einem gelben Brei erstarrt. Das Produkt wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit dreiprozentiger Salzsäure ausgeschüttelt. Auf diese Weise bleiben gewisse ölige Nebenprodukte im Äther gelöst, und man erhält durch Neutralisation der salzsauren Lösung mit Baryumcarbonat die neue Base gleich in Form schwach gelb gefärbter, feiner Blättchen.

Das so gewonnene Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger leicht in Ligroin und fast unlöslich in Wasser. Am besten lässt sich der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren, und erhält man denselben auf diese Weise in glänzenden, gelblichen Blättchen, die bei 128° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analyse ergab dem β-Phenphenyldihydrotriazin entsprechende Zahlen.

I. 0,1513 gr Substanz gaben 0,4158 gr CO_2 und 0,075 gr H_2O,
II. 0,1565 gr Substanz gaben 27,6 ccm N bei 741 mm B und 13° T.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3$:		Gefunden:	
		I	II
C	74,64	74,95	— %
H	5,26	5,50	— %
N	20,10	—	20,30 %.

Das β-Phenphenyldihydrotriazin ist eine schwache Base, welche mit organischen Säuren keine Salze bildet. Die Salze der Mineralsäuren sind in saurer Lösung beständig, dissoziieren jedoch in neutraler, wässriger Lösung. Fügt man zur ätherischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure, so scheidet sich das Chlorhydrat in Form eines gelbgrünen Niederschlages aus, der an der Luft sofort zerfliesst, jedoch nach längerem Stehen der ätherischen Lösung in Form feiner Nädelchen sich an den Wandungen des Gefässes absetzt. Das schwefelsaure Salz ist ebenfalls von gelbgrüner Farbe. Das

Platindoppelsalz: $(C_{13}H_{11}N_3 . HCl)_2\ PtCl_4$.

erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zur warmen alkoholischen Lösung der Base, der man einige Tropfen Salzsäure zugefügt, beim Erkalten in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers oder bei weniger konzentrierter Lösung in dunkelgelben Nadeln. Das Salz, welches aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert werden kann, schmilzt unter gleichzeitigem Verpuffen bei 130°. Die Platinbestimmung ergab eine der erwarteten Zusammensetzung entsprechende Menge Platin.

0,2065 gr Salz enthielten 0,0485 gr Pt.

Berechnet für $(C_{13}H_{11}N_3 . HCl)_2\ PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	23,73	23,48 %

Pikrat: $C_{13}H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$.

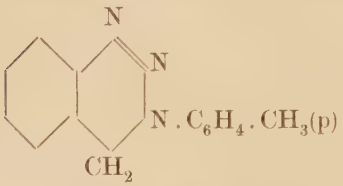
Versetzt man die heisse, konzentrierte Lösung der Base in Alkohol mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat beim Erkalten in Form von orangeroten, zu Warzen vereinigten Nädelchen ab, die bei 111° unter gleichzeitigem Verpuffen schmelzen. Die Stickstoffbestimmung ergab einen etwas zu niedrigen Gehalt an Stickstoff, was wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die Substanz, nachdem die erste Stickstoffentwicklung vorüber ist, nur sehr schwer verbrennt.

0,154 gr Substanz gaben 26,5 ccm N bei 732 mm B und 16° T.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$:		Gefunden:
N	19,60	19,05 %

IV.

β-Phenparatolyldihydrotriazin.



Lässt man auf das salzsaure Salz des o-Amidobenzylparatoluidins salpetrige Säure in der beim Phenylderivat angegebenen Weise einwirken, so fällt das Reaktionsprodukt gleich in Form eines gelb gefärbten, krystallinischen Pulvers aus, das sofort abfiltriert werden kann, und zwar verläuft der Prozess weit glatter als bei dem entsprechenden Phenylderivat. Man erhält das Rohprodukt in einer Ausbeute von etwa 70 % des angewandten Amidobenzyltoluidins. Die Substanz ist schwer löslich in Äther und absolutem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Benzol; sie löst sich sehr schwer in Ligroin und fast gar nicht in Wasser. Aus Alkohol erhält man den neuen Körper in Form glänzender, rautenförmiger Blätter von gelber Farbe; aus Äther krystallisiert er in derben, diamantglänzenden Krystallen; Schmelzpunkt 151°, bei welcher Temperatur gleichzeitig Stickstoffentwicklung eintritt. — In geringer Menge entsteht neben dem genannten ein zweites Produkt, das aus Äther sich in zu Büscheln vereinigten, schwach gelb gefärbten Blättchen ausscheidet und einen um 10° niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Da mir nur eine geringe Quantität dieses Körpers zur Verfügung stand, musste ich von einer näheren Untersuchung abstehen.

Was nun das zunächst genannte, bei 151° schmelzende Produkt anbetrifft, so erwies sich dieses durch die Analyse und sein vollständig dem Phenylderivat analoges Verhalten als das erwartete β-Phenparatolyldihydrotriazin.

I. 0,1717 gr Substanz ergaben 0,475 gr CO_2 und 0,0859 gr H_2O,
II. 0,1667 gr Substanz ergaben 28,3 ccm N bei 732 mm B und 18° T.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:		Gefunden:	
		I	II
C	75,34	75,44	— %
H	5,83	5,57	— %
N	18,83	—	18,87 %.

Auch das vorliegende Tolylderivat kennzeichnet sich als eine schwache Base, welche mit organischen Säuren keine, mit Mineralsäuren nur in saurer Lösung beständige Salze liefert; die letzteren besitzen eine citronengelbe Färbung. Das Chlorhydrat fällt bei vorsichtigem Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur ätherischen Lösung in feinen Nadeln aus, welche sich leicht in absolutem Alkohol lösen. — Ich möchte schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass sich bei der Krystallisation der Base aus Alkohol eine interessante Erscheinung zeigt; die heiss konzentrierte alkoholische Lösung erstarrt schon in der Wärme zu einem Brei von langen, feinen, fast weissen Nadeln, die bei längerem Stehen in der Kälte in die oben beschriebene Krystallform, glänzende, rautenförmige Täfelchen, übergehen. Filtriert man die Nadeln gleich ab, so tritt die beschriebene Umwandlung momentan ein.

Platindoppelsalz: $(C_{14}H_{13}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Dasselbe fällt aus konzentrierter, salzsaurer, alkoholischer Lösung der Base in glänzenden, orangegelben Nadeln aus. Es beginnt bei 148° braun zu werden, sintert dann zusammen und schmilzt unter Aufschäumen gegen 190°.

0,216 gr Salz enthielten 0,0488 gr Platin.

Berechnet für $(C_{14}H_{13}N_3 . HCl)_2PtCl_4$		Gefunden:
Pt	22,96	22,60 %.

Pikrat: $C_{14}H_{13}N_3 . C_6H_3N_3O_7$.

Fügt man zur heissen alkoholischen Lösung des Tolyltriazins alkoholische Pikrinsäurelösung, so scheidet sich bereits in

der Wärme das in Alkohol schwer lösliche Pikrat in schönen, dunkelgelben, glänzenden Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 132° und verpuffen fast im selben Moment unter Zurücklassung eines dunkelbraunen Öles. Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die der erwarteten Zusammensetzung der Verbindung entsprechen:

0,165 gr Substanz gaben 26,8 ccm N bei 733 mm B und 14° T.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3 . C_6H_3N_3O_7$:		Gefunden:
N	18,57	18,42 %

Wie bereits angegeben, zersetzt sich das β-Phentolyldihydrotriazin beim Schmelzen unter Stickstoffentwicklung. Um einen näheren Einblick in den Verlauf dieses Prozesses zu gewinnen, wurde eine abgewogene Menge der Base in einem vorher mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen auf 175° erhitzt, der entweichende Stickstoff in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen und nach Beendigung der Gasentwicklung zur vollständigen Verdrängung des Stickstoffs wieder getrocknete Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Aus der Menge des aufgefangenen Stickstoffs (8,5 %) liess sich zunächst durch Rechnung kein Rückschluss auf den Verlauf des Prozesses ziehen, was durch das Ergebnis der folgenden Untersuchung erklärlich wird.

Nach dem Erkalten war das im Kolben zurückgebliebene gelbe Öl zu einer colophoniumartigen Masse erstarrt; dieselbe löste sich ziemlich leicht in Benzol; auf Zusatz von etwa dem gleichen Volumen Ligroin krystallisierte ein Körper in gelblichen, glasglänzenden, derben Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 181,5° gefunden wurde, die Hauptmenge blieb in Lösung und wurde beim Einengen der letzteren als dickflüssiges gelbes Öl wiedergewonnen. Das krystallinische Produkt bildet sich in so geringer Menge, dass selbst bei Anwendung einer grösseren Quantität Triazin nur soviel Substanz erhalten wurde, dass einige Elementaranalysen ausgeführt werden konnten,

auf Grund deren sich aber kein bestimmtes Urteil über die Konstitution des Körpers bilden liess.

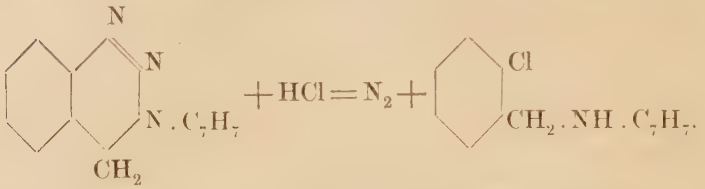
	Gefunden:		
I. C	76,06 %	II.	75,85 %
H	6,22 %		6,14 %
N	17,93 %		17,93 %
	100,21 %		99,92 %

Das ölige Hauptprodukt wird durch verdünnte Schwefelsäure in Benzaldehyd und p-Toluidin gespalten, wodurch dessen Identität mit Benzyliden-p-toluidin festgestellt werden konnte.

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf β-Phen-p-tolyldihydrotriazin.

Die Base löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe, nach kurzer Zeit beginnt eine schwache Gasentwicklung und die Farbe der Lösung geht in Grün über. Die salzsaure Lösung wurde $^1/_2$ Stunde im Rohr auf ca. 110° erhitzt; der Rohrinhalt war dabei nahezu farblos geworden, zugleich hatten sich einige Öltröpfchen von gelbbrauner Färbung ausgeschieden, die nicht näher untersucht wurden. Die salzsaure Lösung wurde nun mit Alkali versetzt und mit Äther ausgeschüttelt; aus dem letzteren erhält man beim Verdunsten ein braunes, nicht fest werdendes Öl, während auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat der neuen Base in weissen Nädelchen ausfällt. Das Salz dissoziiert mit Wasser, es löst sich leicht in Alkohol und krystallisiert daraus beim Verdunsten in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 176—178° liegt. Aus dem reinen Salz erhält man die Base als hellgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Öl; die Base ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, am wenigsten in Ligroin; sie erteilt der ätherischen Lösung schöne, blauviolette Fluoreszens und schmilzt unscharf bei 58—61°. Der Analyse zufolge ist der neue Körper o-Chlorbenzyltoluidin,

welches sich unter der Einwirkung der Salzsäure im Sinne folgender Gleichung gebildet hat:



Da sich die Base wegen ihrer grossen Löslichkeit nur schwer durch Umkrystallisieren reinigen liess, so wurde die Analyse mit dem Salz und zwar die Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk ausgeführt, also die Gesamtmenge Chlor bestimmt.

I. 0,1385 gr Substanz gaben 6,8 ccm N bei 738 mm B u. 19° T,
II. 0,207 gr Substanz gaben 0,216 AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{14}NCl . HCl$:		Gefunden:	
		I	II
N	5,22	5,47	— %
Cl	26,49	—	25,79 %

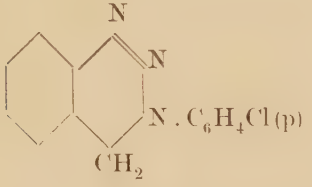
Reduktion des β-Phentolyldihydrotriazins.

Bei der Reduktion mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung bemerkt man, dass Ammoniak aus der Flüssigkeit entweicht; mit Wasser werden glänzende, weisse Blättchen gefällt, die bei 84° schmelzen und identisch sind mit o-Amidobenzylparatoluidin. — Durch alkoholisches Schwefelammonium sowohl wie durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung in alkoholischem Ammoniak wird die Triazinbase nicht verändert. — Die Reduktion mit Natriumamalgam sowohl wie diejenige mit Zinkstaub und Eisessig führen zu einem gelben, basischen Öl, dessen Salze sofort an der Luft zerfliessen und sich unter Braunfärbung zersetzen. — (Ob in diesem Produkt das erwartete hydrierte Triazin enthalten ist, soll demnächst mit grösseren Mengen Material noch untersucht werden.)

Da die Darstellung der unter V, VI, VII und VIII beschriebenen β-Phendihydrotriazine nicht wesentlich von dem beim Tolylderivat angegebenen Wege abweicht, so beschränke ich mich im folgenden auf die Beschreibung der erhaltenen Verbindungen.

V.

β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin.



aus o-Amidobenzyl-p-chloranilin.

Dieses Derivat krystallisiert aus der heiss konzentrierten alkoholischen Lösung in schönen, goldgelben Blättchen, während aus der Lösung in Benzol beim Verdunsten sich durchsichtige, derbe Krystalle bilden. Schmelzpunkt 134°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Eine bessere Ausbeute — ungefähr 30 % der theoretischen — an vorliegendem Körper wird gewonnen, wenn man anstatt Natriumnitrit zur wässrigen Lösung des salzsauren o-Amidobenzylchloranilins, Amylnitrit zur alkoholischen Lösung des genannten Benzylendiaminsalzes giebt und die Lösung bis ungefähr zum Sieden erwärmt; beim Erkalten scheidet sich dann das Triazin gleich in gelben Blättchen aus.

I. 0,149 gr Substanz gaben 0,3491 CO_2 und 0,0576 H_2O,
II. 0,1082 gr Substanz gaben 16,5 ccm N bei 742 mm B u. 14° T.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Cl$:		Gefunden:	
		I	II
C	63,65	63,89	— %
H	4,11	4,30	— %
N	17,24	—	17,41 %.

Das

Chlorhydrat: $C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot HCl$

erhält man in feinen, glänzenden Nadeln, wenn zu der mit Salzsäure versetzten, alkoholischen Lösung der Base vorsichtig Äther gegeben wird. Das Salz schmilzt bei 103° unter gleichzeitigem Verpuffen, es löst sich leicht in Alkohol und dissoziiert in wässriger Lösung.

0,2143 gr Salz gaben 0,1089 gr AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot HCl$:		Gefunden:
HCl	13,03	12,92 %

Platindoppelsalz: $(C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Dunkelgelbe bis gelbbraune Nadeln, die bei 130° anfangen sich unter Aufschäumen zu zersetzen. Es löst sich am besten in mit Salzsäure versetztem Alkohol.

0,2522 gr Salz enthielten 0,0545 gr Platin.

Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	21,67	21,60 %

Golddoppelsalz: $(C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot HCl)_2 AuCl_3$.

Dunkelgelbe Blättchen, die bei 105° verpuffen; dieselben sind ebenfalls leicht löslich in Alkohol, der stark salzsäurehaltig.

0,1858 gr Salz lieferten 0,0422 gr Au.

Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot HCl)_2 AuCl_3$:		Gefunden:
Au	22,77	22,71 %

Pikrat: $C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot C_6H_3N_3O_7$.

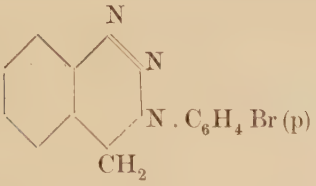
Orangefarbene Nadeln, die sich schwer in Alkohol lösen und mit Wasser in Base und Säure zerfallen; sie verpuffen bei 109°.

0,1139 gr Substanz gaben 18 ccm N bei 744 mm B und 22° T.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot C_6H_3N_3O_7$:		Gefunden:
N	17,77	17,90 %

VI.

β-Phenparabromphenyldihydrotriazin



aus o-Amidobenzyl-p-bromanilin.

Auch bei der Darstellung dieses Triazinderivates empfiehlt sich die Anwendung von Amylnitrit. Aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung fällt die neue Base in hellgelben, glänzenden Blättchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 164° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin und fast unlöslich in Wasser.

I. 0,2045 gr Substanz gaben 0,4069 gr CO_2 und 0,0645 gr H_2O,
II. 0,117 gr Substanz gaben 15,2 ccm N bei 741 mm B und 20° T.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Br$:		Gefunden:	
		I	II
C	54,18	54,32	— %
H	3,47	3,50	— %
N	14,58	—	14,48 %.

Das

Chlorhydrat: $C_{13}H_{10}N_3Br . HCl$

fällt aus der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in mikrokrystallinischer Form aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig und dissoziiert mit Wasser. Schmelzpunkt 105—106°.

0,235 gr Substanz gaben 0,0995 gr AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Br . HCl$:		Gefunden:
HCl	11,20	10,76 %.

Platindoppelsalz: $(C_{13}H_{10}N_3Br . HCl)_2 PtCl_4$.

Dunkelgelbe Nadeln, die bei 191° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen; das Salz ist schwer löslich in Alkohol.

0,238 gr Salz enthielten 0,047 gr Pt.

Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_3Br \,.\, HCl)_2\, PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	19,94	19,74 %

Golddoppelsalz: $(C_{13}H_{10}N_3Br \,.\, HCl)_2\, AuCl_3$.

Dasselbe krystallisiert aus der mit Wasser verdünnten, salzsauren alkoholischen Lösung in mikroskopisch kleinen, dunkelbraunen Nädelchen, die unter Aufschäumen bei 108—109° schmelzen.

0,141 gr Salz lieferten 0,029 gr Au.

Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_3Br \,.\, HCl)_2\, AuCl_3$:		Gefunden:
Au	20,63	20,56 %

Pikrat: $C_{13}H_{10}N_3Br \,.\, C_6H_3N_3O_7$.

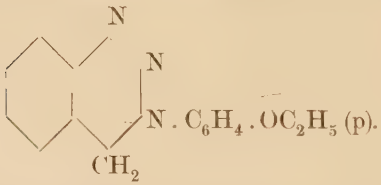
Aus Alkohol in zu Warzen vereinigten, orangeroten Nädelchen, die bei 106° unter fast gleichzeitigem Verpuffen schmelzen.

0,1065 gr Substanz lieferten 15,2 ccm N bei 745 mm B u. 21° T.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Br \,.\, C_6H_3N_3O_7$:		Gefunden:
N	16,24	15,92 %

VII.

β-Phenparaphenetyldihydrotriazin.



Der mit Natriumnitrit aus der Lösung des salzsauren o-Amidobenzylparaphenetidins sich ausscheidende gelbe Krystallbrei wird aus Alkohol umkrystallisiert und so in goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 144° unter Gasentwicklung schmelzen. Aus verdünnter Lösung krystallisiert diese Triazinbase in feinen, seidenglänzenden Nädelchen. Der neue Körper wird mit Ausnahme von Ligroin von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln

leicht aufgenommen. — Die Ausbeute ist besser als bei den vorhin beschriebenen Phentriazinen; sie beträgt ca. 50 % der theoretischen, an reinem, umkrystallisiertem Produkt.

I. 0,1933 gr Substanz gaben 0,503 CO_2 und 0,105 gr H_2O,

II. 0,101 gr Substanz gaben 15,2 ccm N bei 742 mm B und 22° T.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:		Gefunden:	
		I	II
C	71,14	70,90	— %
H	5,93	6,03	— %
N	16,60	—	16,63 %.

Chlorhydrat: $C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl$.

Gelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche Nädelchen, die bei 115° unter Aufschäumen schmelzen.

0,188 gr Salz gaben 0,0945 gr AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl$:		Gefunden:
HCl	12,61	12,78 %.

Platindoppelsalz: $(C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2\, PtCl_4$.

Braungelbe, glänzende Nadeln, die keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen, sondern sich über 100° unter Schwarzfärbung langsam zersetzen.

0,201 gr Salz enthielten 0,0425 gr Pt.

Berechnet für $(C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2\, PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	21,24	21,14 %.

Golddoppelsalz: $(C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2\, AuCl_3$.

Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats liefert auf Zusatz von Goldchlorid das Doppelsalz in rotbraunen, glänzenden Nadeln.

0,2235 gr Substanz enthielten 0,050 gr Au.

Berechnet für $(C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2\, AuCl_3$:		Gefunden:
Au	22,28	22,37 %.

Bromhydrat: $C_{15}H_{15}N_3O \cdot HBr$.

Glänzende, gelbe Nädelchen, die sich leicht in Alkohol lösen und bei 104° schmelzen.

0,2245 gr Substanz gaben 0,127 gr AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$. HBr:		Gefunden:
HBr	24,25	24,37 %

Pikrat: $C_{15}H_{15}N_3O . C_6H_3N_3O_7$.

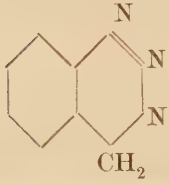
Aus der mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzten Lösung der Triazinbase in Alkohol scheidet sich das Pikrat gleich in zu Büscheln vereinigten, dunkelgelben Nädelchen ab, die bei 120° verpuffen.

0,2015 gr Substanz lieferten 31,9 ccm N bei 736 mm B und 20° T.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O . C_6H_3N_3O_7$:		Gefunden:
N	17,43	17,53 %

VIII.

β-Phen-p-anisyldihydrotriazin.



Das o-Amidobenzyl-p-anisidin liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure ebenfalls in guter Ausbeute das entsprechende Anisyltriazin. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet dasselbe prächtig glänzende, gelbe Krystallschuppen, die bei 139° unter Zersetzung schmelzen. Die meisten Lösungsmittel nehmen die neue Base leicht auf.

I. 0,1826 gr Substanz lieferten 0,4691 gr CO_2 und 0,0904 gr H_2O,
II. 0,1391 gr Substanz lieferten 22 ccm N bei 743 mm B u. 18° T.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:		Gefunden:	
		I	II
C	70,29	70,06	— %
H	5,44	5,50	— %
N	17,57	—	17,85 %.

Chlorhydrat: $C_{14}H_{13}N_3O . HCl$.

Aus der alkoholischen Lösung mit Äther in gelben, derben Kryställchen, die bei 91° unter Stickstoffabgabe schmelzen.

0,2151 gr Substanz gaben 0,114 gr AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O \cdot HCl$:		Gefunden:
HCl	13,25	13,48 %

Platindoppelsalz: $(C_{14}H_{13}N_3O \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Dasselbe bildet gelbe, glänzende Nädelchen, deren Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen war, da es sich über 100° langsam zu zersetzen beginnt.

0,2018 gr Pt enthielten 0,0438 gr Pt.

Berechnet für $(C_{14}H_{13}N_3O \cdot HCl)_2 PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	21,91	21,70 %

Pikrat: $C_{14}H_{13}N_3O \cdot C_6H_3N_3O_7$.

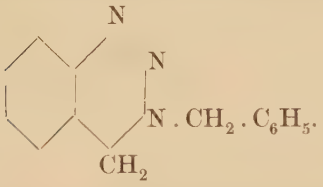
Goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, die bei 125° zu schmelzen beginnen und verpuffen; das Salz löst sich verhältnismässig leicht in Alkohol.

0,1597 gr Substanz lieferten 25,2 ccm N bei 750 mm B und 17° T.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O \cdot C_6H_3N_3O_7$:		Gefunden:
N	17,95	18,07 %

IX.

β-Phenbenzyldihydrotriazin.



Die Darstellung dieses β-Phendihydrotriazins mit gemischt fett-aromatischem Substituenten aus dem o-Amidodibenzylamindichlorhydrat verläuft ziemlich glatt. — Die wässrige Reaktionsflüssigkeit bleibt nach dem Zusatz des Nitrits vollkommen klar; erst nachdem die Salzsäure mit Soda neutralisiert, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet langsam die neu entstandene Verbindung in gelben Nadeln ab. Zur völligen Reinigung wurden dieselben in Alkohol gelöst und die

Lösung kurze Zeit bei einer Temperatur von etwa 50° mit Tierkohle geschüttelt. Die Flüssigkeit wird dadurch vollkommen farblos. Man verdünnt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten der Lösung krystallisiert dann die Triazinbase in glänzenden, schneeweissen Nadeln aus, die nunmehr bei 91° unter Gasentwicklung schmelzen. Lässt man die ätherische Lösung des so gereinigten Produktes langsam verdunsten, so erhält man prachtvolle, grosse, wohlausgebildete, sechsseitige Tafeln, die wasserhell und vollkommen durchsichtig sind. Die neue Base löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, schwer nur in Ligroin und Wasser; sie bildet mit Mineralsäuren in Wasser beständige Salze.

I. 0,2165 gr Substanz gaben 0,6005 gr CO_2 und 0,119 gr H_2O,
II. 0,1116 gr Substanz gaben 18,2 ccm N bei 726 mm B und 15° T.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:		Gefunden:	
		I	II
C	75,34	75,64	— %
H	5,82	6,09	— %
N	18,83	—	19,23 %.

Das

Platindoppelsalz: $(C_{14}H_{13}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$

fällt aus der mit Platinchlorid versetzten und mit Salzsäure schwach angesäuerten alkoholischen Lösung der Base in feinen Kryställchen aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man wohlausgebildete, derbe Krystalle von gelber Farbe, die bei 101° unter Aufschäumen schmelzen; das Salz dissoziiert beim Erwärmen mit Wasser.

0,154 gr Substanz gaben 0,036 gr Pt.

Berechnet für $(C_{14}H_{13}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	23,23	23,24 %.

Pikrat: $C_{14}H_{13}N_3 . C_6H_3N_3O_7$.

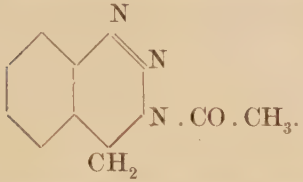
Orangegelbe Nadeln, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen und bei 167° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0,179 gr Substanz lieferten 29,9 ccm N bei 722 mm B und 13° T.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_6O_7$:		Gefunden:
N	18,58	18,74 %.

X.

β-Phenacetyldihydrotriazin.



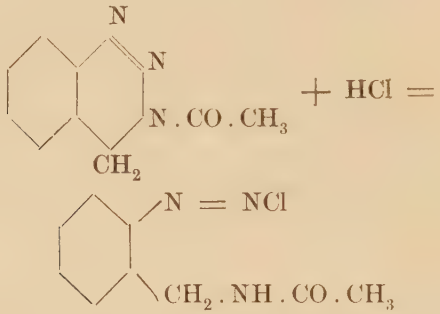
Das zur Darstellung dieses Triazins erforderliche o-Amidobenzylacetamid wurde nach dem von S. Gabriel[1]) angegebenen Verfahren gewonnen. — Die Acetylverbindung wurde in etwa der 30fachen Menge Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung langsam mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, wobei die Flüssigkeit eine schön rote Färbung annahm. Beim Neutralisieren mit Soda fiel das Reaktionsprodukt in schwach rosafarbenen, feinen Blättchen aus, die sich ziemlich schwer in Äther, leicht in heissem Alkohol und Benzol lösten. Beim Kochen der alkoholischen Lösung tritt bereits Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein; aus der bei 60° — bis zu dieser Temperatur kann man ohne Gefahr erwärmen — konzentrierten Lösung erhält man grosse, glänzende Blätter, aus Äther beim Verdunsten glänzende, fleischfarbene, rautenförmige Tafeln mit gewölbten Flächen. Der neue Körper erweicht bei 136° und schmilzt bei 138° unter Gasentwicklung.

I. 0,1805 gr Substanz ergaben 0,408 gr CO_2 und 0,083 gr H_2O,
II. 0,183 gr Substanz ergaben 37,2 ccm N bei 746 mm B und 8° T.

Berechnet für $C_9H_9N_3O$:		Gefunden: I	II
C	61,71	61,64	— %
H	5,14	5,11	— %
N	24,00	—	24,10 %.

1) Berichte XXIII, 2812.

Setzt man zur ätherischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure, so scheidet sich langsam das Chlorhydrat an den Wänden des Gefässes als ein gelbes Öl ab, das sich bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung zersetzt; das Salz verhält sich vollkommen wie ein Diazochlorid; es liegt desshalb die Annahme nahe, dass durch den Eintritt der Salzsäure in das Molekül eine Sprengung des Ringes im Sinne folgender Gleichung erfolgt



also das Diazochlorid des o-Amidobenzylacetamids entstanden ist.

Das frisch gefällte Salz löst sich klar in Wasser, und wird durch Alkali die unveränderte Base ausgeschieden.

Das β-Phenacetyldihydrotriazin vermag keine additionelle Verbindung mit Pikrinsäure zu liefern, sondern aus der mit Pikrinsäure versetzten alkoholischen Lösung krystallisiert die Triazinbase wieder als solche aus, dagegen erhält man aus der alkoholischen Lösung mit Platinchlorid das

Platindoppelsalz: $(C_9H_9N_3O \,.\, HCl)_2\, PtCl_4$

in glänzenden, gelben Blättchen. Das Salz muss kalt gefällt werden, da die nur schwach erwärmte Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid bereits Stickstoff entwickelt. Es ist löslich in Wasser und verpufft gegen 90°; in die Nähe einer Flamme gebracht, entzündet es sich ähnlich wie Schiesspulver.

Die Platinbestimmung musste dieser Eigenschaften wegen in der Weise ausgeführt werden, dass das Salz zunächst durch

vorsichtiges Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad zersetzt und dann erst verbrannt wurde.

0,2325 gr Salz enthielten 0,0605 gr Pt.

Berechnet für $(C_9H_9N_3O \cdot HCl)_2 PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	25,69	26,00 %

Einwirkung von Salzsäure auf β-Phenacetyldihydrotriazin.

Die Base wurde mit der konzentrierten Säure erwärmt, bis die — anfangs stürmische — Gasentwicklung beendigt war. Auf vorsichtigen Zusatz von Alkali fiel aus der klaren Lösung das Reaktionsprodukt in schwach gefärbten Blättchen aus, die aus Äther wie aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 79—80° gewonnen wurden; dieselben lösen sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, schwerer in Wasser. — Die Verbindung enthält Chlor und entspricht der Gehalt an Halogen dem des erwarteten

o-Chlorbenzylacetamids

0,190 gr Substanz gaben 0,152 gr AgCl.

Berechnet für $C_9H_{10}NClO$:		Gefunden:
Cl	19,34	19,79 %

Das

o-Chlorbenzylacetamidchlorhydrat: $C_9H_{10}NClO \cdot HCl$

wird aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Äther in glänzenden, weissen Nadeln gewonnen, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. —

Eine auffallende Reaktion des β-Phenacetyldihydrotriazins zeigt sich darin, dass nicht allein die Salze, die sich ja in jeder Beziehung als Diazoverbindungen charakterisieren, sondern auch die Base selbst sich mit Aminen und Phenolen zu Azoverbindungen kondensieren. Ich gebe im folgenden die Beschreibung einiger dieser Azofarbstoffe, die sich beim schwachen

Erwärmen der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten bilden; bei Gegenwart von Salzsäure oder Eisessig tritt die Farbstoffbildung meist schon in der Kälte ein.

β-Phenacetyldihydrotriazin und β-Naphthol.

Die gelbrote Reaktionsflüssigkeit erstarrt zu einem Brei glänzender, feiner Nadeln von orangeroter Farbe, die sich nur in Eisessig leicht lösen, daraus aber erst auf Zusatz von Wasser wieder auskrystallisieren.

β-Phenacetyldihydrotriazin und Dimethylanilin.

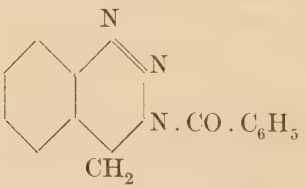
Dunkelgelbe Nadeln. Der Azokörper giebt ein rotes Chlorhydrat, das sich in Alkohol mit schöner, blutroter Farbe löst; auf Zusatz von Wasser fällt die gelbe Base wieder aus. Wolle wird schön kanariengelb gefärbt, und erwies sich die Färbung licht- und seifenecht.

β-Phenacetyldihydrotriazin und m-Phenylendiamin.

Goldgelbe, glänzende Nadeln oder Blättchen, die bei 196° schmelzen. Aus der mit Salzsäure sich intensiv rot färbenden Lösung in Alkohol erhält man mit Äther das Chlorhydrat der Azoverbindung in blutroten Nadeln. Wolle wird orangegelb gefärbt.

XI.

β-Phenbenzoyldihydrotriazin.



Die Darstellung dieser Verbindung aus o-Amidobenzylbenzamid, welches von S. Gabriel zuerst beschrieben worden, erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie die des Acetylderivates. Die neue Base bildet, aus Äther krystallisiert, weisse

glänzende büschelförmig gruppierte Nadeln; aus Alkohol, den man zur Vermeidung von Verlusten nicht über 60° erwärmen darf, in feinen, verfilzten Nadeln, die bei 114—115° unter Stickstoffentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Äther und warmem Alkohol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute an diesem wie an dem vorhin beschriebenen Acetyl-Derivat ist eine sehr gute und kommt der theoretischen nahe.

I. 0,1887 gr Substanz ergaben 0,4915 gr CO_2 und 0,083 gr H_2O,
II. 0,193 gr Substanz ergaben 29,8 ccm N bei 741 mm B und 16° T.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O$:		Gefunden: I	II
C	70,88	70,56	— %
H	4,64	4,86	— %
N	17,72	—	17,55 %.

Eine nach der Gefrierpunktsmethode mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab Zahlen

I. M = 213, II. M = 222

die dem berechneten Molekulargewicht

M = 237

nahe kommen.

Das β-Phenbenzoyldihydrotriazin verhält sich im übrigen ganz ähnlich wie das Acetylderivat. Das Chlorhydrat fällt ölig aus und zersetzt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur; aus Wasser, in dem es sich leicht löst, wird mit Alkali die Base unverändert wiedergewonnen. —

Dieses Triazin giebt gleich der Acetylverbindung kein Pikrat; das leicht zersetzliche

Platindoppelsalz: $(C_{14}H_{11}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$

stellt fleischfarbene, feine Nädelchen dar, die schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser sind und gegen 85° verpuffen.

0.227 gr Salz enthielten 0,051 gr Pt.

Berechnet für $(C_{14}H_{11}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	22,06	22,47 %.

Behandelt man das Benzoyltriazin mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren in der Wärme, so bilden sich unter Austritt von zwei Atomen Stickstoff die entsprechenden o-Halogenbenzylbenzamide, in sehr verdünnten Säuren das o-Oxybenzylbenzamid. Diese Prozesse verlaufen ziemlich glatt, und habe ich mir das Vergnügen nicht versagen wollen, die angeführten Derivate kennen zu lernen.

o-Chlorbenzylbenzamid.

Aus der bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmten Lösung des Triazins in konzentrierter Salzsäure hatte sich ein braungelbes, in der Kälte erstarrende Öl abgeschieden, welches, nachdem die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt, mit Äther aufgenommen wurde; beim Verdunsten des letzteren hinterblieben glänzende, wasserhelle Prismen, die sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroin und Wasser schwer lösten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, stellt der neue Körper grosse, glänzende, farblose Nadeln dar, die bei 116—117° schmelzen. Die Substanz verhält sich indifferent gegen Säuren und Alkalien.

I. 0,1435 gr Substanz ergaben 0,361 gr CO_2 und 0,068 gr H_2O,
II. 0,1475 gr Substanz ergaben 7,5 ccm N bei 742 mm B und 16° T,
III. 0,274 gr Substanz ergaben 0,156 gr AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}NClO$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	68,39	68,60	—	— %
H	4,89	5,26	—	— %
N	5,70	—	5,78	— %
Cl	14,46	—	—	14,10 %.

o-Brombenzylbenzamid.

Aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, breiten Nadeln oder Blättchen, die bei 134° schmelzen; sie sind leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, weniger in Äther und schwer löslich in Ligroin.

0,1815 gr Substanz gaben 0,117 gr AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{12}NBrO$:		Gefunden:
Br	27,58	27,44 %.

o-Jodbenzylbenzamid.

Dieses Derivat bildet, aus Äther umkrystallisiert, breite, flache, weisse Nadeln, aus 60 %igem Alkohol schöne, glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 154° gefunden wurde. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol und siedendem Benzol.

0,191 gr Substanz gaben 0,134 gr AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{12}NJO$:		Gefunden:
J	37,68	37,90 %.

o-Oxybenzylbenzamid.

Man kann dasselbe in geringer Menge aus der mit Alkali versetzten Lösung, welche zur Gewinnung des Chlorbenzylbenzamids mit Äther ausgeschüttelt worden, durch Ansäuren erhalten; der Hauptmenge nach bildet es sich, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Benzoyltriazins bis zum Sieden

erhitzt. Die Verbindung bleibt dann beim Verdunsten des ätherischen Auszuges als ein gelbes Öl zurück, das bald zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrt. Der Körper wird von Alkohol in jedem Verhältnis gelöst, ferner sehr leicht von Äther und Benzol. Aus Essigäther beim Verdunsten in glänzenden, weissen Nadeln, die bei 139–140° schmelzen.

0,155 gr Substanz lieferten 8 ccm N bei 746 mm B und 18° T.

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$:		Gefunden:
N	6,17	5,85 %.

Das o-Oxybenzylbenzamid löst sich in verdünnter Natronlauge; das Natriumsalz scheidet sich auf Zusatz von absolutem Alkohol als mikrokrystallinisches, weisses Pulver aus.

β-Phenbenzoyldihydrotriazin und β-Naphtol.

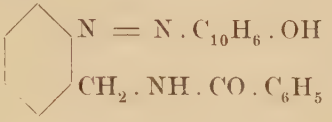
Das β-Phenbenzoyldihydrotriazin verbindet sich ebenfalls mit Aminen und Phenolen zu intensiv gefärbten Azokörpern und zwar geht die Bildung der letzteren, wie beim Acetylderivat, in alkoholischer Lösung beim schwachen Erwärmen vor sich; ein Zusatz von Säure ist auch in diesem Falle nicht erforderlich. — Mit β-Naphtol erhält man eine orangerote Lösung, aus der sich beim Erkalten prachtvolle, seidenglänzende, purpurrote Nadeln ausscheiden. Dieselben schmelzen bei 215° und lösen sich in heissem Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol, ferner sehr schwer in Äther und Ligroin. Die orangerote, alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Natronlauge eine intensiv purpurrote Färbung an: aus dieser Lösung krystallisiert jedoch der Farbstoff wieder unverändert aus. Die Färbung auf Wolle — rosa mit einem Stich ins Gelbe — ist infolge des indifferenten Charakters dieser Azoverbindung unecht. — Der Verbindung kommt folgende Konstitution zu

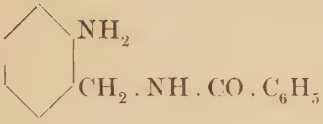
und gab die Stickstoffbestimmung dementsprechende Zahlen.

0,202 gr Substanz lieferten 20 ccm N bei 742 mm B und 20° T.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O_2$:	Gefunden:
N 11,02	11,05 %.

Reduktion: Die Lösung in Eisessig bleibt mit Zinnchlorür unverändert, erst auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die rote Färbung vollkommen. Die mit Alkali übersättigte Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, und erwiesen sich die beim Verdunsten dieses Lösungsmittels zurückbleibenden Nadeln als identisch mit o-Amidobenzylbenzamid. Die Azoverbindung ist also bei der Reduktion in normaler Weise gespalten worden:





β-Phenbenzoyldihydrotriazin und Dimethylanilin.

Zu Büscheln vereinigte, orangegelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 140°. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure dunkelblutrot; das Chlorhydrat scheidet sich in prachtvollen, metallisch glänzenden, blauen Nadeln aus.

β-Phenbenzoyldihydrotriazin und m-Phenylendiamin.

Orangegelbe Nadeln, die gegen 160° unter Zersetzung schmelzen.

Chlorhydrat: Dunkelrote, konzentrisch gruppierte Nädelchen, die in Wasser dissoziieren.

o-Amidobenzylhydrazine und deren Kondensationsprodukte.

I.

o-Nitrobenzylphenylnitrosamin.

Lässt man salpetrige Säure auf Nitrobenzylanilin einwirken, so erhält man in quantitativer Ausbeute das entsprechende Nitrosamin, und zwar fällt dasselbe gleich in krystallinischer Form aus, wenn man sich bei der Darstellung des folgenden Verfahrens bedient, das sich auch für die Gewinnung der später beschriebenen Derivate als zweckmässig erwiesen hat.

o-Nitrobenzylanilin wird in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst, mit konzentrierter Salzsäure im Überschuss versetzt und nun soviel Eisessig zugefügt, dass beim Abkühlen auf 15° keine Ausscheidung von salzsaurem Salz erfolgt. Alsdann lässt man die wässrige Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit unter stetem Umschütteln langsam einfliessen. Schon beim Eintragen des Nitrits beginnt die Ausscheidung des Nitrosamins in schwach gelb gefärbten Krystallen; dieselbe erfolgt vollständig beim Verdünnen mit reichlichen Mengen Wasser. Das auf diese Weise erhaltene, übrigens zur weiteren Verarbeitung hinlänglich reine Produkt löst sich leicht in Benzol und Chloroform, ferner in heissem Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig und Äther, schwer in Ligroin. Aus Alkohol bildet sich ein Haufwerk von schwach gelb gefärbten, derben Krystallen mit deutlicher Spaltbarkeit; aus Äther beim Verdunsten prächtige, klare, glasglänzende Prismen mit wohlausgebildeten Flächen. Schmelzpunkt 84°.

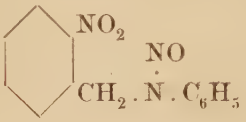
Der Körper giebt, wie zu erwarten, die Liebermann'sche Reaktion. —

I. 0,245 gr Substanz ergaben 0,545 gr CO_2 und 0,0945 gr H_2O,
II. 0,191 gr Substanz ergaben 27,5 ccm N bei 730 mm B und 14° T.

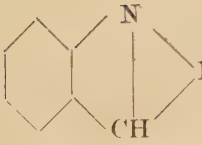
Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:	
		I	II
C	60,70	60,67	— %
H	4,28	4,29	— %
N	16,34	—	16,25 %.

Bei der Reduktion dieses Nitrosamins bilden sich je nach der Art des reduzierenden Agens verschiedene Körper und zwar bei Anwendung von

a) Zinn und Salzsäure: Phenylindazol.

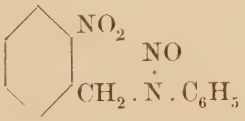


$+ 4\,H_2 =$

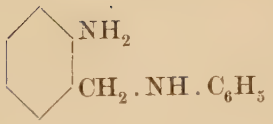


$+ NH_3 + 3\,H_2O.$

b) Natriumamalgam: o-Amidobenzylanilin.



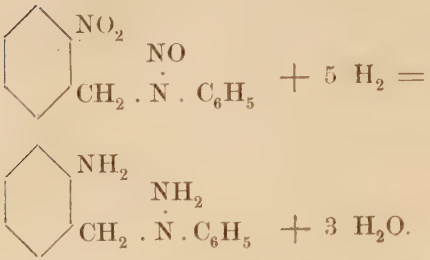
$+ 6\,H_2 =$



$+ NH_3 + 3\,H_2O.$

c) Zinkstaub und Eisessig:

ô-Amidobenzylphenylhydrazin.



Die beste Ausbeute an dieser Base wird gewonnen, wenn man die Reduktion unter denselben Bedingungen ausführt, wie sie von E. Fischer[1]) bei der Darstellung des asymmetrischen Methylphenylhydrazins als zweckmässig gefunden wurden.

20 gr Nitrosamin werden in 300 ccm Alkohol unter Zusatz von 70 gr Eisessig gelöst, und diese Lösung in kleinen Portionen in 200 ccm Alkohol, in welchem 60 gr Zinkstaub suspendiert sind, eingetragen. Die Temperatur bei dieser Operation darf 20° nicht übersteigen und wird am Besten zwischen 15—18° gehalten. Die Flüssigkeit lässt man noch solange stehen, bis auf Zusatz von Eisessig keine Temperaturerhöhung mehr eintritt, ein Zeichen, dass die Reduktion beendigt. Alsdann wird vom rückständigen Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat auf etwa ein Drittel auf dem Wasserbade eingeengt, mit konzentrierter Natronlauge bis zur Lösung des ausgefallenen Zinkhydroxyds versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. — Nachdem der Äther zum grössten Teil abdestilliert, schiesst die Base in schwach gefärbten, glasglänzenden Nadeln an, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus mässig verdünntem Alkohol vollkommen rein und fast wasserhell sind. Schmelzpunkt 102°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Äther und Benzol, besonders in Chloroform, schwer dagegen in Ligroin und Wasser.

1) Annalen 199, 152.

I. 0,206 gr Substanz ergaben 0,5505 gr CO_2 und 0,131 gr H_2O,
II. 0,167 gr Substanz ergaben 29,3 ccm N bei 744 mm B und 21° T.

Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3$:		Gefunden: I	II
C	73,24	72,88	— %
H	7,04	7,07	— %
N	19,72	—	19,55 %.

Das Amidobenzylphenylhydrazin ist eine kräftige Base; es bildet mit Mineral- wie Carbonsäuren beständige Salze; die ersteren sind sehr hygroskopisch und zerfliessen an der Luft sofort, von den letzteren erwies sich das

Oxalat

als besonders krystallisationsfähig, jedoch ergaben die Stickstoffbestimmungen, die von Proben aus verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden, keine übereinstimmenden Zahlen. Um sicher zu sein, dass das Salz keine Oxalsäure beigemengt enthalte, stellte ich dasselbe in der Weise dar, dass ich die ätherischen Lösungen der Base und der Oxalsäure vereinigte, das in weissen Flocken abgeschiedene Produkt abfiltrierte und aus Alkohol umkrystallisierte. — Glänzende, weisse Nädelchen, die unscharf gegen 138° unter Aufschäumen schmelzen. Das Salz ist schwer löslich in Wasser und Alkohol. Unter drei verschiedenen Stickstoffbestimmungen spricht eine für ein Salz mit zwei Molekülen Säure, während die beiden anderen auf eine Verbindung mit $1—1^1/_2$ Molekülen schliessen lassen; ich führe die erstere an:

0,116 gr Substanz lieferten 11,4 ccm N bei 745 mm B und 17° T.

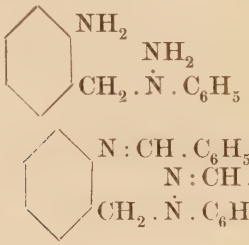
Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3 \cdot (C_2H_2O_4)_2$:		Gefunden:
N	10,70	11,13 %.

Die Hydrazinbase reduziert Silbernitrat und Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; aus Platinchlorid-Lösung wird metallisches Platin abgeschieden. — Behandelt man die schwach salzsaure wässrige Lösung des Amidobenzylphenylhydrazins in der beim o-Amidobenzylanilinchlorhydrat be-

schriebenen Weise mit Natriumnitrit, so resultiert wie dort das β-Phenphenyldihydrotriazin.

Kondensation mit Benzaldehyd.

o-Amidobenzylphenylhydrazin vereinigt sich mit Benzaldehyd unter lebhafter Erwärmung. Das zur Vollendung der Reaktion noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzte Gemenge wurde in wenig Alkohol gelöst, beim Erkalten dieser Lösung fielen grosse, glasglänzende, schwachgelb gefärbte Nadeln aus, welche bei 148—150° schmelzen; dieselben lösen sich leicht in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. — Die Verbindung ist entstanden durch Vereinigung von 1 Mol. Base mit 2 Mol. Aldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser:



Die Analysen ergaben Zahlen, die der vorstehenden Dibenzylidenverbindung entsprechen:

I. 0,162 gr Substanz gaben 0,492 gr CO_2 und 0,093 gr H_2O,
II. 0,153 gr Substanz gaben 15 ccm N bei 731 mm B und 16° T.

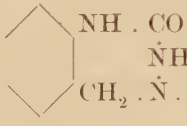
Berechnet für $C_{27}H_{23}N_3$:		Gefunden: I	II
C	83,30	82,84	— %
H	5,92	6,38	— %
N	10,80	—	10,98 %.

Einwirkung von Phosgen auf o-Amidobenzylphenylhydrazin.

Aus der ätherischen Lösung des o-Amidobenzylphenylhydrazins wird auf Zusatz von Phosgen (in 20 %iger Toluol-

lösung) ein weisser Niederschlag gefällt. Die Flüssigkeit wurde jetzt zur Entfernung des bei der Reaktion gebildeten salzsauren Hydrazins mit Wasser behandelt, der Äther, in dem das Reaktionsprodukt suspendiert (und in ganz geringer Menge gelöst) bleibt, abgehoben und abdestilliert. Der weisse krystallinische Rückstand stellte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wasserhelle, glänzende, derbe Krystalle dar, die bei 281° unter Aufschäumen schmelzen. Der neue Körper ist löslich in Alkohol, aus dem er sich jedoch nur als weisse, flockige Masse wieder ausscheidet, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Fügt man zur Lösung in Eisessig wässriges Natriumnitrit, so scheidet sich ein schmutzig gelbes, amorphes Produkt aus, das die Liebermann'sche Reaktion giebt. — Mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung behandelt, bleibt die neue Verbindung unverändert. —

Der Analyse zufolge hat sich ein Molekül Amidobenzylphenylhydrazin mit einem Molekül Phosgen unter Austritt von 2 Molekülen HCl vereinigt; es muss demgemäss ein zu einem siebengliedrigen Ring geschlossenes Harnstoffderivat entstanden sein und demselben folgende Konstitution zukommen:



I. 0,183 gr Substanz gaben 0,469 gr CO_2 und 0,0945 gr H_2O,
II. 0,1427 gr Substanz gaben 21 ccm N bei 749 mm B und 13° T.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:		Gefunden:	
		I	II
C	70,29	69,94	— %
H	5,44	5,73	— %
N	17,57	—	17,12 %[1]).

1) Die Substanz verbrennt sehr schwer, und ist die kleine Differenz im Stickstoffgehalt wohl nur diesem Umstande zuzuschreiben; die Kohlenstoffwasserstoffbestimmung musste mit Bleichromat ausgeführt werden, da sonst für C stets zu niedrige Zahlen gefunden wurden.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylphenylhydrazin.

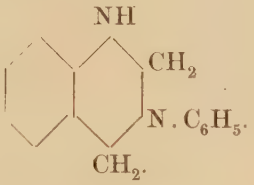
Die Base wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Lösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; ein Zusatz von alkoholischem Kali beschleunigt den Reaktionsverlauf. Gegen Ende der Operation verschwindet das anfänglich ausgefallene xanthogensaure Kali mehr und mehr, zugleich aber scheidet sich ein neuer Körper in glänzenden, derben Krystallen aus. Nach Verlauf von 2 Stunden ist die Reaktion vollständig beendigt; man destilliert den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab, versetzt mit Wasser und filtriert die weisse Krystallmasse ab. Der neue Körper ist nur in Eisessig in grösserer Menge löslich und krystallisiert daraus in glänzenden, wasserhellen, derben Krystallen, die bei 243° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Die Verbindung ist das Thioderivat des vorhin beschriebenen, ringförmigen Harnstoffs und hat sich analog diesem gebildet, hier unter Austritt von 1 Molekül H_2S:

I. 0,157 gr Substanz ergaben 0,381 gr CO_2 und 0,0785 gr H_2O,
II. 0,158 gr Substanz ergaben 22,4 ccm N bei 746 mm B und 13° T,
III. 0,203 gr Substanz ergaben 0,192 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3S$:		Gefunden:			
		I	II	III	
C	65,88	66,18	—	—	%
H	5,10	5,55	—	—	%
N	16,47	—	16,44	—	%
S	12,55	—	—	12,99	%.

Dieser Thioharnstoff verhält sich indifferent gegen Säuren und Alkalien. — Die Lösung in Eisessig scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit ein amorphes, braunes Produkt aus. — Bei der Reduktion mit metallischem Natrium in alkoholischer

Lösung entweicht Ammoniak; auf 1 gr Harnstoff wurden 5 gr Natrium angewandt. — Nachdem das Natriumalkoholat mit Wasser gelöst, bleibt eine milchig trübe Flüssigkeit zurück, aus der nach einiger Zeit verfilzte Nadeln anschiessen. Zur völligen Reinigung aus Alkohol, in dem sie sich leicht lösen, umkrystallisiert, stellten dieselben schneeweisse, glänzende Nadeln dar, die bei 119° schmelzen. Der Körper ist identisch mit

Phenyltetrahydrochinazolin 

Eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab die erwarteten Zahlen.

0,1675 gr Substanz lieferten 19,5 ccm N bei 731 mm B und 12° T.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	13,33	13,30 %

Ein Versuch, den Schwefel in dem vorliegenden Thioharnstoff durch Sauerstoff zu ersetzen, in derselben Weise, wie dies bei den Thiochinazolinen sich bewerkstelligen liess, führte zu keinem positiven Resultat, da die Substanz beim Erhitzen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd im Rohr bei 150° bereits eine tiefer greifende Zersetzung erleidet; das Reaktionsprodukt war ein schmieriges Öl von unangenehmem, nitrilartigem Geruch. —

Endlich war es auch nicht möglich, die Molekulargrösse mit Hülfe des Beckmann'schen Apparates nach der Siedepunktsmethode zu bestimmen. Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz konnten hier nur Eisessig und Phenol als Lösungsmittel in Betracht kommen; es zeigte sich aber, dass beim Sieden mit ersterem eine partielle Acetylierung erfolgt, dagegen

mit letzterem eine Zersetzung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet.[1]) —

II.

o-Nitrobenzylparatolylnitrosamin.

Die Darstellung dieses und der weiterhin folgenden Verbindungen schliesst sich eng an diejenige der entsprechenden Phenylderivate an, und sind deshalb im Folgenden der Hauptsache nach nur die Reaktionen und Eigenschaften der betreffenden Verbindungen wiedergegeben. —

Das o-Nitrobenzyl-p-tolylnitrosamin fällt zunächst ölig aus, wird aber bald fest. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dasselbe in glänzenden, feinen, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 80° gefunden wurde; sie lösen sich leicht in heissem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Ligroin.

I. 0,163 gr. Substanz ergaben 0,369 gr CO_2 und 0,072 H_2O,
II. 0,253 gr Substanz ergaben 35,5 ccm N bei 733 mm B und 17° T.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:		Gefunden:	
		I	II
C	61,99	61,74	— %
H	4,79	4,91	— %
N	15,50	—	15,69 %

o-Amidobenzylparatolylhydrazin.

Die unter denselben Bedingungen wie beim Phenylderivat ausgeführte Reduktion des vorstehenden Nitrosamins ver-

1) Herrn Dr. Pfeifer, welcher die Liebenswürdigkeit hatte diese Versuche auszuführen, bin ich zu lebhaftem Danke verpflichtet.

läuft weniger glatt wie dort; die Ausbeute an reiner Hydrazinbase ist mangelhaft. —

Das Amidobenzyltolylhydrazin wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, weniger von niedrig siedendem Ligroin, fast gar nicht von Wasser; es bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, schneeweisse, glänzende Nadeln, die bei 66° schmelzen. Die Base verhält sich im Übrigen ganz ähnlich wie die entsprechende Phenylverbindung.

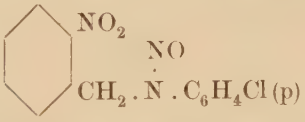
0,1867 gr Substanz ergaben 0,510 gr CO_2 und 0·1267 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N_4$:		Gefunden:
C	74,01	74,50 %
H	7,49	7,54 %.

Da die Ausbeute an dieser Hydrazinbase, wie bereits bemerkt, zu wenig befriedigend war, so wurde auf das weitere Studium derselben verzichtet.

III.

o-Nitrobenzylparachlorphenylnitrosamin



wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrobenzyl-p-chloranilin in bernsteinähnlichen, derben Kryställchen ausgeschieden. Man erhält dasselbe am schönsten aus Essigäther und zwar beim langsamen Verdunsten dieses Lösungsmittels in gelben, durchscheinenden Prismen; dieselben schmelzen bei 100° und lösen sich leicht in Benzol, Eisessig und heissem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

I. 0,1768 gr Substanz ergaben 0,3455 gr CO_2 und 0,0573 gr H_2O,
II. 0,1943 gr Substanz ergaben 25,5 ccm N bei 731 mm B und 18° T.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3O_3Cl$:		Gefunden:	
		I	II
C	53,51	53,29	— %
H	3,43	3,60	— %
N	14,40	—	14,51 %.

o-Amidobenzylparachlorphenylhydrazin.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung in schön ausgebildeten, grossen, wasserhellen Säulen, die zum Teil kreuzweise verwachsene Zwillingskrystalle bilden. Schmelzpunkt 95°. Die Base wird von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

Versetzt man die schwach salzsaure, wässrige Lösung unter guter Kühlung langsam mit Natriumnitrit, so bildet sich das früher beschriebene *β*-Phenparachlorphenyldihydrotriazin und zwar in diesem Falle in besserer Ausbeute als unter den gleichen Bedingungen aus o-Amidobenzylparachloranilin.

I. 0,2008 gr Substanz ergaben 0,4631 gr CO_2 und 0,109 gr H_2O,
II. 0,1483 gr Substanz ergaben 22,1 ccm N bei 731 mm B und 19° T.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_3Cl$:		Gefunden:	
		I	II
C	63,03	62,89	— %
H	5,65	6,03	— %
N	16,96	—	17,19 %.

Kondensation mit Benzaldehyd.

Erhitzt man die alkoholische Lösung des Hydrazins mit etwas mehr als der für 2 Moleküle berechneten Menge Benzaldehyd ca. $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler, so beginnt bereits in der Wärme eine krystallinische Ausscheidung, beim Erkalten erfolgt dieselbe vollständig. Das Produkt wurde aus Alkohol-Äther krystallisiert; nachdem der grösste Teil des Äthers verdunstet, schiesst es in langen, verfilzten Nadeln an, die bei

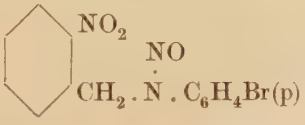
150° schmelzen. Das Kondensationsprodukt löst sich leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Alkohol; es charakterisiert sich in seinem Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren — es wird durch dieselbe in Base und Aldehyd gespalten — als eine Benzylidenverbindung, und ist dieselbe der Analyse gemäss durch Vereinigung von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Hydrazin entstanden.

I. 0,1276 gr Substanz ergaben 0,3569 gr CO_2 und 0,0627 gr H_2O.
II. 0,2701 gr Substanz ergaben 19 ccm N bei 747 mm B und 21° T,

Berechnet für $C_{27}H_{22}N_3Cl$:		Gefunden:	
		I	II
C	76,50	76,27	— %
H	5,19	5,45	— %
N	9,92	—	10,26 %.

IV.

o-Nitrobenzylparabromphenylnitrosamin

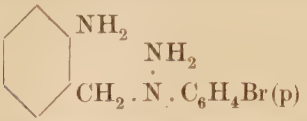


entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrobenzyl-p-bromanilin. Aus Alkohol in mikroskopisch kleinen Täfelchen, die sich in Ligroin schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht lösen. Schmelzpunkt 107°.

I. 0,184 gr Substanz gaben 0,316 gr CO_2 und 0,0525 gr H_2O,
II. 0,185 gr Substanz gaben 20,2 ccm N bei 741 mm B und 20° T.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3O_3Br$:		Gefunden:	
		I	II
C	46,42	46,83	— %
H	2,97	3,17	— %
N	12,50	—	12,17 %.

o-Amidobenzyl-p-bromphenylhydrazin



bildet, aus Alkohol krystallisiert, wasserhelle, glänzende Täfelchen, die von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden, schwerer von Ligroin; sie schmelzen bei 119—120°.

I. 0,1968 gr Substanz ergaben 0,3865 gr CO_2 und 0,0835 gr H_2O,
II. 0,303 gr Substanz ergaben 39,5 ccm N bei 739 mm B und 22° T.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_3Br$:		Gefunden:	
		I	II
C	53,43	53,55	— %
H	4,79	4,72	— %
N	14,37	—	14,34 %.

Das Oxalat fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Äther in kleinen, zu Warzen vereinigten Nädelchen aus, die bei 135° schmelzen. Die Analyse deutet darauf hin, dass sich ein Molekül Oxalsäure an die Base angelagert hat.

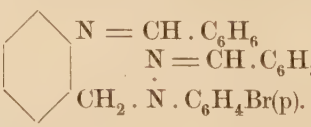
0,1923 gr Substanz ergaben 0,331 gr CO_2 und 0,0764 gr H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_3Br.C_2H_2O_4$:		Gefunden:
C	47,12	46,94 %
H	4,18	4,41 %.

Das o-Amidobenzylbromphenylhydrazin wird bei der Diazotierung in das β-Phen-p-bromphenyldihydrotriazin übergeführt. —

Auch diese Hydrazinbase bildet, wie alle übrigen, mit Mineralsäuren sehr hygroskopische Salze. —

Kondensation mit Benzaldehyd.



Lange, farblose Prismen, deren Schmelzpunkt bei 171° liegt. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

I. 0,2077 gr Substanz ergaben 0,525 gr CO_2 und 0,091 gr H_2O.
II. 0,199 gr Substanz ergaben 16,9 ccm N bei 734 mm B und 22° T.

Berechnet für $C_{27}H_{22}N_3Br$:		Gefunden:	
		I	II
C	69,23	68,94	— %
H	4,70	4,87	— %
N	8,97	—	9,28 %.

V.

o-Nitrobenzylparaphenetylnitrosamin.

Dieses Nitrosamin fällt aus der mit Natriumnitrit versetzten Lösung des salzsauren o-Nitrobenzyl-p-phenetidins als gelbe Krystallmasse aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man orangefarbene Blättchen, die bei 95° schmelzen und wenig von Ligroin, leichter von den übrigen Lösungsmitteln aufgenommen werden.

I. 0,1959 gr Substanz ergaben 0,4295 gr CO_2 und 0,0865 gr H_2O,
II. 0,2472 gr Substanz ergaben 31,2 ccm N bei 734 mm B und 17° T.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_4$:		Gefunden:	
		I	II
C	59,80	59,79	— %
H	4,98	4,91	— %
N	13,95	—	14,14 %.

o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazin.

Die in bekannter Weise mit Eisessig und Zinkstaub geleitete Reduktion des o-Nitrobenzylphenetylnitrosamins liefert das entsprechende Hydrazinderivat in ziemlich guter Ausbeute.

Aus der, bis zur Lösung des Zinkhydroxyds mit Natronlauge versetzten, Reduktionsflüssigkeit scheidet sich die Base in fast farblosen Nadeln ab, die durch Absaugen und Waschen mit Wasser fast rein gewonnen werden; dieselben lösen sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigäther. Aus letzterem erhält man beim Verdunsten farblose, rautenförmige Tafeln, die bei 98° schmelzen.

I. 0,1875 gr Substanz ergaben 0,4805 gr CO_2 und 0,125 gr H_2O,
II. 0,2479 gr Substanz ergaben 35,8 ccm N bei 743 mm B und 15° T.

Berechnet für $C_{15}H_{19}N_3O$:		Gefunden:	
		I.	II
C	70,04	69,90	— %
H	7,39	7,41	— %
N	16,34	—	16,53 %.

Das Oxalat des o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazins krystallisiert aus einer heiss konzentrierten alkoholischen Lösung in feinen, weissen Nädelchen aus, die bei 119° erweichen und bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Der Stickstoffbestimmung zufolge ist das Salz durch Anlagerung von 2 Mol. Oxalsäure an 1 Mol. Hydrazin entstanden.

0,156 gr Substanz lieferten 12,5 ccm N bei 742 mm B und 12° T.

Berechnet für $C_{15}H_{19}N_3O.(C_2H_2O_4)_2$:	Gefunden:
N 9,61	9,29 %.

Kondensation mit Benzaldehyd.

$$N = CH.C_6H_5$$
$$N - CH.C_6H_5$$
$$CH_2.N.C_6H_4.OC_2H_5.$$

Das Kondensationsprodukt wurde aus den beiden Komponenten durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade gewonnen; es stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, citronengelbe, derbe Prismen dar, die sich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig lösen und fast unlöslich in Äther und Ligroin sind. Schmelzpunkt 152°.

0,2085 gr Substanz lieferten 18,2 ccm N bei 751 mm B und 19° T.

Berechnet für $C_{29}H_{27}N_2O$:		Gefunden:
N	9,70	9,91 %

Thioharnstoff aus o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazin und Schwefelkohlenstoff.

$$NH \cdot CS$$
$$\dot{N}H$$
$$CH_2 \cdot \dot{N} \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5.$$

Nach zweistündigem Erhitzen der Hydrazinbase mit Schwefelkohlenstoff ist die Reaktion beendet, und der neue Körper hat sich dabei in schwach gelben, glänzenden, derben Kryställchen abgeschieden.

Der Schwefelkohlenstoff wird ganz abdestilliert, und der Rückstand zur vollständigen Reinigung aus Eisessig, in welchem sich das neue Produkt am leichtesten löst, umkrystallisiert; es bildet so wasserhelle, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 192° gefunden wurde.

I. 0,1903 gr Substanz ergaben 0,4469 gr CO_2 und 0,101 gr H_2O,
II. 0,1809 gr Substanz ergaben 22 ccm N bei 745 mm B und 14° T,
III. 0,2068 gr Substanz ergaben 0,1646 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3OS$:		Gefunden:		
		I	II	II
C	64,21	64,05	—	— %
H	5,69	5,90	—	— %
N	14,05	—	14,02	— %
S	10,70	—	—	10,93 %

VI.

o-Nitrobenzyl-β-naphtylnitrosamin.

$$NO_2$$
$$NO$$
$$CH_2 \cdot \dot{N} \cdot C_{10}H_7(\beta)$$

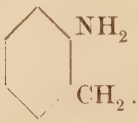
aus o-Nitrobenzyl-β-naphtylamin bei der Einwirkung von salpetriger Säure als ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse

erhalten. Zur Reindarstellung aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Nitrosamin dunkelgelbe, derbe Krystallblättchen, die bei 102° schmelzen; sie sind leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Äther und sehr schwer in Ligroin.

I. 0,2151 gr Substanz gaben 0,5231 CO_2 und 0,0833 H_2O,
II. 0,1807 gr Substanz gaben 21,7 ccm N bei 737 mm B und 15° T.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_3$:		Gefunden:	
		I	II
C	66,44	66,32	— %
H	4,23	4,30	— %
N	13,66	—	13,63 %.

o-Amidobenzyl-β-naphtylhydrazin.



Bei der Reduktion des o-Nitrobenzylnaphtylnitrosamins behufs Darstellung des vorstehenden Hydrazins ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Die mit Alkali übersättigte Reduktionsflüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt; beim Verdunsten hinterliess dieser neben einer zähen, dunklen Schmiere braune Krystalle, die zur völligen Reinigung aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert wurden. Man erhielt auf diese Weise zu Warzen vereinigte, feine Nädelchen, die bei 76° schmelzen. Die Base löst sich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. Die Ausbeute ist gering. —

I. 0,1625 gr Substanz ergaben 0,4624 gr CO_2 und 0,0956 gr H_2O,
II. 0,1863 gr Substanz ergaben 26,8 ccm N bei 726 mm B und 14° T.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3$:		Gefunden:	
		I	II
C	77,56	77,60	— %
H	6,46	6,53	— %
N	15,96	—	16,24 %.

Kondensation mit Salicylaldehyd.

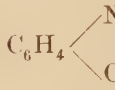
Die bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf o-Amidobenzylnaphtylhydrazin entstehende Benzylidenverbindung stellt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, feine, verfilzte Nadeln von intensiv gelber Farbe dar; dieselben lösen sich leicht in Benzol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Ligroin. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°.

0,1697 gr Substanz gaben 0,4883 gr CO_2 und 0,0863 gr H_2O.

Berechnet für $C_{31}H_{25}N_3O_2$:		Gefunden:
C	78,98	78,47 %
H	5,30	5,64 %.

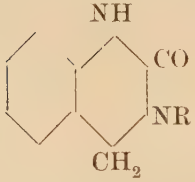
Nachstehend sind die in dieser Arbeit gewonnenen Verbindungen zusammengestellt, soweit sich grössere Reihen derselben aufstellen liessen.

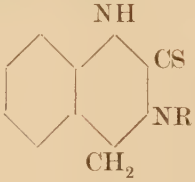
o-Amidobenzylamine.



	Schmelzpunkt:
R = H *)	flüssig
„ = CH_3	„
„ = C_2H_5	„
„ = $CH_2 . C_6H_5$	„
„ = C_6H_5 *	86—87 °
„ = $C_6H_4 . CH_3$ (p)*	84—85 °
„ = $C_6H_4OCH_3$ (p)	82 °
„ = $C_6H_4 . OC_2H_5$ (p)	78 °
„ = C_6H_4Cl	89—90 °
„ = C_6H_4Br	104 °
„ = $C_{10}H_7$ (α)	134 °
„ = $C_{10}H_7$ (β)	99 °.

Keto- und Thiotetrahydrochinazoline.

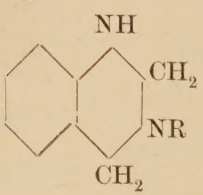




	Schmelzpunkt:		Schmelzpunkt:
R = H	180 °	R = H	210-212 °
„ = C_2H_5	—	„ = C_2H_5	185 °
„ = C_6H_5	189 °	„ = C_6H_5	245 °
„ = $C_6H_4 . CH_3$ (p)	218-220 °	„ = $C_6H_4 . CH_3$ (p)	235 °
„ = $C_6H_4 . OC_2H_5$ (p)	223 °	„ = $C_6H_4 . OC_2H_5$ (p)	238 °
„ = C_6H_4Cl	—	„ = C_6H_4Cl	228 °
„ = C_6H_4Br	226 °	„ = C_6H_4Br	234 °
„ = $C_{10}H_7$ (α)	—	„ = $C_{10}H_7$ (α)	255 °
„ = $C_{10}H_7$ (β)	—	„ = $C_{10}H_7$ (β)	280 °.

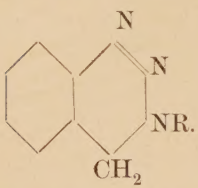
*) Die mit * bezeichneten Derivate sind bereits von anderer Seite — zum Teil auf anderem Wege — dargestellt worden.

Tetrahydrochinazoline.



	Schmelzpunkt:
R = H	81°
„ = C_6H_5*	119°
„ = $C_6H_4 . CH_3$ (p)*	127—128°
„ = $C_6H_4 . OC_2H_5$ (p)*	129°
„ = $C_{10}H_7$ (α)	134°
„ = $C_{10}H_7$ (β)	135—139°.

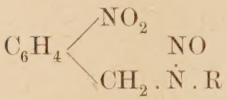
β-Phendihydrotriazine.



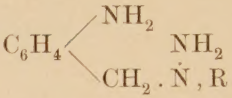
	Schmelzpunkt:
R = CH_3	72—73°
„ = C_2H_5	flüssig
„ = $CH_2 . C_6H_5$	91°
„ = C_6H_5	128°
„ = $C_6H_4 . CH_3$ (p)	151°
„ = $C_6H_4 . OCH_3$ (p)	139°
„ = $C_6H_4 . OC_2H_5$ (p)	144°
„ = C_6H_4Cl	134°
„ = C_6H_4Br	164°
„ = $CO . CH_3$	138°
„ = $CO . C_6H_5$	114—115°.

---

o-Nitrobenzylphenylnitrosamine.



o-Amidobenzylphenylhydrazine.



	Schmelzpunkt:		Schmelzpunkt:
$R = C_6H_5$	84°	$R = C_6H_5$	102°
$„ = C_6H_4 . CH_3$ (p)	80°	$„ = C_6H_4 . CH_3$ (p)	66°
$„ = C_6H_4 . OC_2H_5$ (p)	95°	$„ = C_6H_4 . OC_2H_5$ (p)	98°
$„ = C_6H_4Cl$	100°	$„ = C_6H_4Cl$	95°
$„ = C_6H_4Br$	107°	$„ = C_6H_4Br$	119-120°
$„ = C_{10}H_7$ (β)	102°	$„ = C_{10}H_7$ (β)	76°.